

## COUMARIN COMPOUND

Patent number: WO03050106

Publication date: 2003-06-19

Inventor: SATSUKI MAKOTO (JP); FUJIWARA MAKOTO (JP);  
ISHIDA NATSUKO (JP); SUGA SADA HARU (JP);  
FUJIKAWA HISAYOSHI (JP); TAKEUCHI HISATO (JP);  
TAGA YASUNORI (JP)

Applicant: HAYASHIBARA BIOCHEM LAB (JP); SATSUKI  
MAKOTO (JP); FUJIWARA MAKOTO (JP); ISHIDA  
NATSUKO (JP); SUGA SADA HARU (JP); FUJIKAWA  
HISAYOSHI (JP); TAKEUCHI HISATO (JP); TAGA  
YASUNORI (JP)

## Classification:


- international: C07D311/16; C09B57/02; C09K11/06; H01L51/30;  
H01L51/50; C07D311/00; C09B57/00; C09K11/06;  
H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-7): C07D311/16;  
C07D311/18; C07D311/92; C07D405/14; C07D409/14;  
C07D491/16; C07D519/00; C09B57/02; C09K11/06;  
H05B33/14

- european: C07D311/16; C09B57/02; C09K11/06; H01L51/30H;  
H01L51/30H4






Application number: WO2002JP12918 20021210

Priority number(s): JP20010379529 20011213; JP20020117617 20020419;  
JP20020119823 20020422; JP20020343200 20021127;  
JP20020343225 20021127

## Also published as:

 US2005275341 (A1)

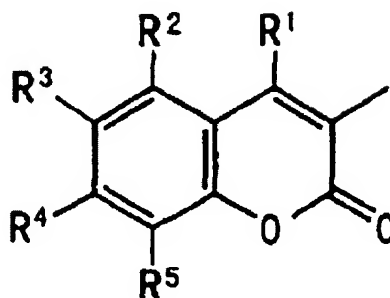
## Cited documents:

 DE2240037  
 JP2000192028  
 JP3072898  
 JP2000273055  
 WO0172673

Report a data error here

## Abstract of WO03050106

A coumarin compound represented by the general formula (1); a process for producing a coumarin compound represented by the general formula (1) via the step of reacting a compound having an aldehyde group with a compound having an active methylene group; a luminescent agent for organic electroluminescent elements which comprises a coumarin compound represented by the general formula (1); an organic electroluminescent element; and a display panel and an information display which each employs the organic electroluminescent element. General formula (1): [Phi] (Z)<sub>m</sub> (In the general formula (1), [Phi] represents an aromatic ring, heterocycle, or a combination thereof; Z's are the same or different and each represents a coumarin residue represented by the general formula (2); and m is an integer of 2 or larger).



(2)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年6月19日 (19.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/050106 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07D 311/16,  
311/18, 311/92, 405/14, 409/14, 491/16, 519/00, H05B  
33/14, C09K 11/06, C09B 57/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12918

(22) 国際出願日: 2002年12月10日 (10.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-379529

2001年12月13日 (13.12.2001) JP

特願 2002-117617 2002年4月19日 (19.04.2002) JP

特願 2002-119823 2002年4月22日 (22.04.2002) JP

特願 2002-343200

2002年11月27日 (27.11.2002) JP

特願 2002-343225

2002年11月27日 (27.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阜月 真 (SAT-SUKI, Makoto) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下

石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 藤原 誠 (FUJIWARA, Makoto) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 石田 奈津子 (ISHIDA, Natsuko) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 菅 貞治 (SUGA, Sadaharu) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 藤川 久喜 (FUJIKAWA, Hisayoshi) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 竹内 久人 (TAKEUCHI, Hisato) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 多賀 康訓 (TAGA, Yasunori) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

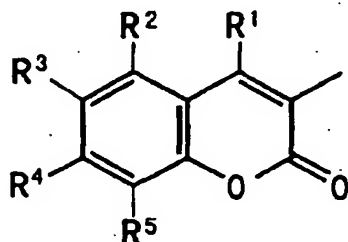
(81) 指定国 (国内): KR, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COUMARIN COMPOUND

(54) 発明の名称: クマリン化合物



(2)

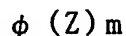
(57) Abstract: A coumarin compound represented by the general formula (1); a process for producing a coumarin compound represented by the general formula (1) via the step of reacting a compound having an aldehyde group with a compound having an active methylene group; a luminescent agent for organic electroluminescent elements which comprises a coumarin compound represented by the general formula (1); an organic electroluminescent element; and a display panel and an information display which each employs the organic electroluminescent element. General formula (1):  $\Phi(Z)_m$  (In the general formula (1),  $\Phi$  represents an aromatic ring, heterocycle, or a combination thereof; Z's are the same or different and each represents a coumarin residue represented by the general formula (2); and m is an integer of 2 or larger).



## (57) 要約:

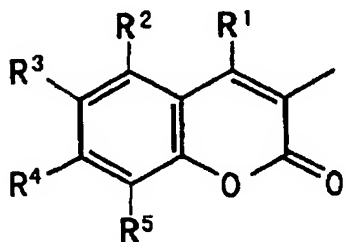
一般式 1 で表されるクマリン化合物と、アルデヒド基を有する化合物と活性メチレン基を有する化合物とを反応させる工程を経由する一般式 1 で表されるクマリン化合物の製造方法及び一般式 1 で表されるクマリン化合物を用いる有機電界発光素子用発光剤及び有機電界発光素子、さらには、その有機電界発光素子を用いる表示パネル及び情報表示機器。

一般式 1 :



(一般式 1 において、 $\phi$  は芳香環、複素環又はそれらの組合わせを表し、 $Z$  は一般式 2 で表される互いに同じか異なるクマリン残基を表し、 $m$  は 2 以上の整数である。)

一般式 2 :



## 明 細 書

## クマリン化合物

## 5 技術分野

この発明は新規なクマリン化合物に関するものである。

## 背景技術

- 情報化時代の到来に伴い、光化学的重合が多種多様の分野で頻用されるようになり、今では、その用途は、合成樹脂の分野を越えて、塗料、印刷用刷版、印刷回路、集積回路などの情報記録や電子機器の分野にまでおよぶようになった。光化学的重合は、重合性化合物を光照射によって重合させる技術であって、大別すると、重合性化合物を直接光照射し、活性化させることによって重合を開始させる光重合と、光増感剤を共存させた状態で光照射し、光増感剤の活性種を生成させることによって重合性化合物を重合させる光増感重合とがある。いずれの光化学的重合も、重合の開始及び停止が露出光源の点滅によって制御可能であり、また、露出光源の強度や波長を選択することによって重合度や重合速度を容易に制御できる特徴がある。しかも、光化学的重合は、一般に、重合開始のエネルギーが低いために、低温でも重合が可能である。印刷用刷版やホログラフィーなどの情報記録の分野においては、光化学的重合のこのような利点を買われて、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムイオンレーザー、Nd-YAGレーザーの第二高調波などの可視光を照射することによって重合させることのできる光重合性組成物の需要が急速に高まっている。
- 光重合性組成物に配合される重合性化合物や重合開始剤は、その多くが紫外線だけを吸収することから、光重合性組成物を可視光により重合させよう

とすると、光増感剤が不可欠の技術要素となる。光増感剤が備えるべき特性としては、可視領域における分子吸光係数（以下、分子吸光係数を「 $\epsilon$ 」と略記することがある。）が大きいこと、諸種の重合性化合物や重合開始剤を増感し得ること、増感効率が高いこと、溶剤に対する溶解性その他の配合成分との相溶性に優れていること、そして、安定であることが挙げられる。代表的な光増感剤としては、例えば、特開昭54-151024号公報に記載されたメロシアニン色素、特開昭58-29803号公報に記載されたシアニン色素、特開昭59-56403号公報に開示されたスチルベン色素、特開昭63-23901号公報に開示されたクマリン誘導体、特開昭64-33104号公報に記載されたメチレンブルー誘導体、特開平6-329654号公報に開示されたピラン誘導体などが挙げられるが、これらはいずれも一長一短があり、重合性化合物、バインダー樹脂などの複数の材料からなる光重合性組成物にあって、前述したごとき諸特性を常に発揮し得るようなものは未だ見出されていない。そこで、光化学的重合の新しい適用分野である、例えば、情報記録や電子機器の分野においては、重合性化合物、バインダー樹脂などの、用途に応じた光増感剤以外の材料を先ず選択し、次いで、多種多様の有機化合物のなかから、それらの重合性化合物や重合開始剤に適合するものを試行錯誤的に検索しているというのが現状である。

ところで、情報表示の分野では、有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と略記する。）が次世代の表示素子として脚光を浴びている。現在、コンピュータ端末機やテレビジョン受像機などの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられている。しかしながら、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧が高いため、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適しない。小形機器には、もっと薄く、軽量のパネル状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされている。現在では、液晶素子が動作電圧が低く、消費電力が比較的小さい点を買

われて、多方面で頻用されている。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これら

5 の問題を解決する表示素子として登場したのが有機EL素子である。

有機EL素子は、通常、陽極と陰極との間に発光性化合物を含有する発光層を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印可して発光層へ正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光性化合物の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態へ戻るときに放出  
10 される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機EL素子は、発光層を形成するに当たって、ホスト化合物として適切な有機化合物を用いるとともに、そのホスト化合物と組み合わせるゲスト化合物（ドーパント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト化合物とゲスト化合物との組み合わせによっては、発光の輝度や  
15 寿命を大幅に向上できる可能性がある。そもそも、有機EL素子は自ら発光する素子なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に優れた発光素子であると言われている（例えば、省部博之編集、『有機フォトニクス』、株式会社アグネ承風社、1995年3月20日発行、136乃至160頁、及び、斎藤善範、『電子情報通信学会誌』、第84、第11号、767乃至  
20 774頁（2001年を参照。）

ところが、これまでに提案された有機EL素子は、その多くが耐久性が低く、例えば、振動や高温が不可避の車輛へ搭載するなど、苛酷な環境で用いると、短時間で輝度が低下してしまうという問題があった。

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、可視領域に吸収極大及び発光極大  
25 を有する新規な有機化合物を提供することによって、光重合性組成物などを調製するに当たって、選択し得る吸光剤、発光剤の幅を広げることを課題と

する。

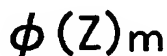
さらに、この発明の課題は、高耐久性を目指す有機EL素子において有用な有機材料とその用途を提供することにある。

## 5 発明の開示

この課題を解決すべく、本発明者がクマリン化合物に着目して、鋭意研究し、検索したところ、芳香環、複素環又はそれらの組合わせにクマリン残基が複数結合してなるクマリン化合物は、可視領域に吸収極大及び発光極大を有し、可視光を効率良く吸収し、また、励起すると可視光を発光することに加えて、熱安定性が著しく大きいので、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする諸分野において極めて有用であることを見出した。とりわけ、斯かるクマリン化合物は、有機EL素子に用いると、色純度の良い可視光を発光し、しかも、その発光は比較的高温においても長時間、安定に持続することを見出した。

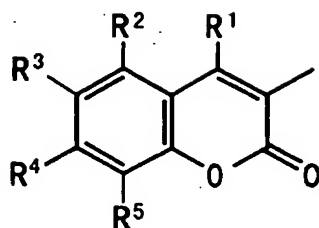
すなわち、この発明は、一般式1で表されるクマリン化合物、とりわけ、一般式1で表され、かつ、分解点が330℃を超えるクマリン化合物を提供することによって前記課題を解決するものである。

一般式1：



(一般式1において、 $\phi$ は芳香環、複素環又はそれらの組合わせを表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を有していてもよい。Zは一般式2で表される互いに同じか異なるクマリン残基を表し、そのクマリン残基は置換基を有していてもよい。mは2以上の整数である。)

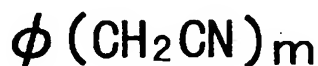
一般式 2 :



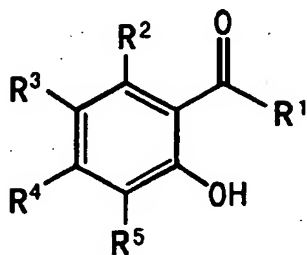
- (一般式 2 において、 $R^1$  乃至  $R^5$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^3$  及び  $R^4$  は  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び／又は  $R^5$  が結合する炭素原子と結合し合って環状構造を形成することがあり、その場合、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び／又は  $R^5$  は見掛け上存在しない。)

- さらに、この発明は、一般式 1 に対応する  $\phi$  を有する一般式 3 で表される化合物と、一般式 2 に対応する  $R^1$  乃至  $R^5$  を有する一般式 4 で表される化合物とを反応させる工程を経由するクマリン化合物の製造方法を提供することによって前記課題を解決するものである。

一般式 3 :



一般式 4 :



- (一般式 3 において、 $m$  は一般式 1 におけると同様の整数である。)

さらに、この発明は、斯かるクマリン化合物を含んでなる有機 EL 素子を提供することによって前記課題を解決するものである。

さらに、この発明は、斯かる有機 EL 素子を用いる表示パネルを提供する

ことによって前記課題を解決するものである。

さらに、この発明は、斯かる有機EL素子を用いる情報表示機器を提供することによって前記課題を解決するものである。

さらに、この発明は、上記のごときクマリン化合物を含んでなる有機EL素子用発光剤を提供することによって前記課題を解決するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、この発明による有機EL素子の概略図である。

図2は、この発明による表示パネルの概略図である。

10 図3は、この発明による情報表示機器のブロックダイアグラムである。

#### 符号の説明

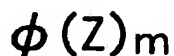
- 1、10 基板
- 2、14 陽極
- 15 3、16 正孔注入／輸送層
- 4、18 発光層
- 5 電子注入／輸送層
- 6、20 陰極
- 30 直流電源
- 20 32、34 昇圧回路
- 36、46 ドライバ回路
- 38 マイクロコンピュータ
- 40 クロック発生回路
- 42、44 発振回路
- 25 48 表示パネル



発明を実施するための最良の形態

この発明の実施の形態について説明すると、この発明は、一般式 1 で表されるクマリン化合物、とりわけ、一般式 1 で表され、かつ、分解点が 330℃を超えるクマリン化合物とその製造方法、用途に関するものである。

5 一般式 1 :



一般式 1 において、 $\phi$  は芳香環、複素環又はそれらの組合わせを表す。

個々の芳香環としては、例えば、チオフェン環、トリアジン環、フラン環、ベンゼン環、ピラジン環、ピリジン環などの単環式の芳香環及び複素環、ナフタレン環、アントラセン環、チエノ[3, 2-b]チオフェン環、フェナントレン環、フルオレン環、フロ[3, 2-b]フラン環などの縮合多環式の芳香環及び複素環、ターフェニル環、ビフェニル環、ビチオフェン環、ビフラン環などの環集合式の芳香環及び複素環、アクリジン環、イソキノリン環、インドール環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、ジベンゾフラン環、シンノリン環、チオナフテン環、1, 10-フェナントロリン環、フェノチアジン環、プリン環、ベンゾフラン環などの芳香環と複素環との組合わせからなるものが挙げられる。斯かる芳香環及び複素環における水素原子は、この発明の目的を逸脱しない範囲で、その 1 又は複数が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、

15 sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、さらには、メトキシ基、エトキシ基、プロポキ

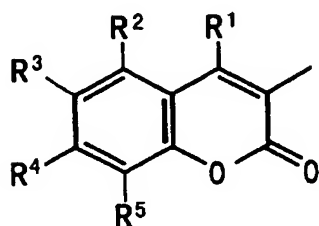
20

25

シ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基によって置換されていてもよい。

一般式 1 において、Z は一般式 2 で表される互いに同じか異なるクマリン残基を表す。m は 2 以上の整数であり、 $\phi$  へ結合する Z の数を表す。

5 一般式 2 :



- 一般式 2 において、 $R^1$  乃至  $R^5$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^1$  乃至  $R^5$  における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロベニル基、1-プロベニル基、2-プロベニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンテン-4-イニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘブチル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、フリル基、チエニル基、ピペリジノ基、キノリル基などの複素環基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、

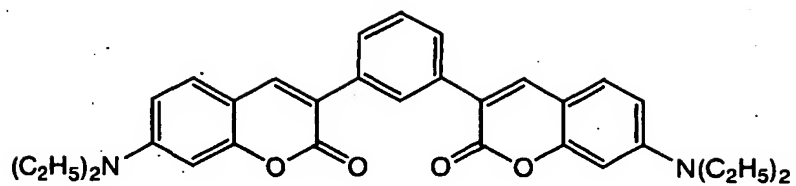
ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ジペンチルアミノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、それらの組合わせによる置換基が挙げられる。

一般式 2 における  $R^4$  がアルキルアミノ基である場合、そのアルキル基は  $R^3$  及び/又は  $R^5$  が結合する炭素原子と結合し合って、例えば、ピペラジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ユロリジン環などの環状構造を形成していてもよい。また、 $R^3$  及び  $R^4$  は、隣接する  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  又は  $R^5$  が結合する炭素原子と結合し合って、例えば、ベンゼン環などの環状構造を形成することがある。この場合、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び/又は  $R^5$  は見掛け上存在しないこととなる。なお、一般式 1 において、一般式 2 で表されるクマリン残基 Z は、既述のとおり、互いに同じものであっても異なるものであってもよいが、製造コストの点では、互いに同じものとするのが有利である。また、用途にもよるけれども、一般式 2 における  $R^1$  乃至  $R^5$  のいずれかがエーテル基であるものを、例えば、紫色域乃至青色域で発光する発光剤として用いる場合には、発光波長、熱安定性、製造コスト、有機溶剤における溶解性などの点で、 $R^2$  及び  $R^4$  がともに同様のエーテル基であるものが好ましい。

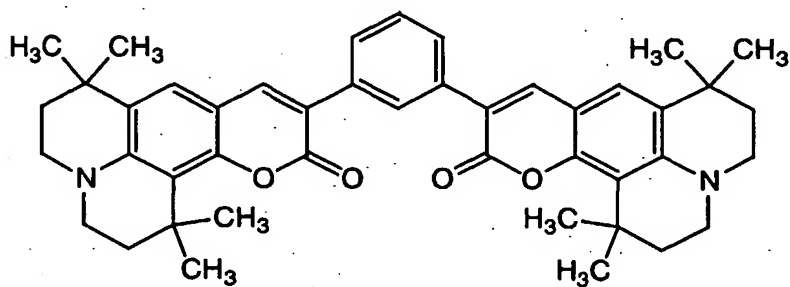
この発明によるクマリン化合物の具体例としては、例えば、化学式 1 乃至化学式 763 で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、550 nm より短波長、詳細には、その多くが波長 350 乃至 500 nm 付近の波長域に吸収極大を有し、分子吸光係数も  $1 \times 10^4$  以上、好ましくは、 $3 \times 10^4$  以上と大きく、その結果として、同波長域の光を効率良く吸収する。また、

化学式 1 乃至化学式 763 で表されるクマリン化合物の多くは、600 nm より短波長、詳細には、波長 420 乃至 570 nm 付近に蛍光極大などの発光極大を有し、励起すると、紫色域乃至緑色域の可視光を発光する。しかも、これらのクマリン化合物は、いずれも、330℃を超える分解点、好ましくは、400℃以上の分解点を有し、ガラス転移点を有するものについては、その多くが80℃を超えるガラス転移点を示し、そのうちの、例えば、化学式 22 や化学式 210 で表されるものは180℃を超えるガラス転移点を示す。周知のとおり、有機化合物における分解点やガラス転移点は熱安定性の指標とされており、分解点やガラス転移点が高いものほど熱安定性も大きいとされている。然して、この発明のクマリン化合物は、吸光能や発光能を有する、熱安定性に優れた有機化合物を必要とする諸分野において多種多様の用途を有し、特に有機EL素子に利用して優れた作用効果を発揮することとなる。なお、クマリン化合物の分解点及びガラス転移点は、例えば、汎用の示差走査熱量分析（以下、「DSC分析」と略記する。）により決定することができ

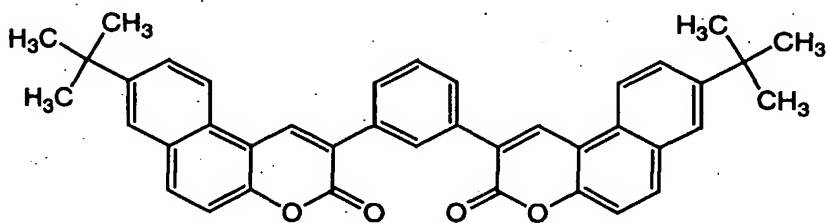
化学式 1 :



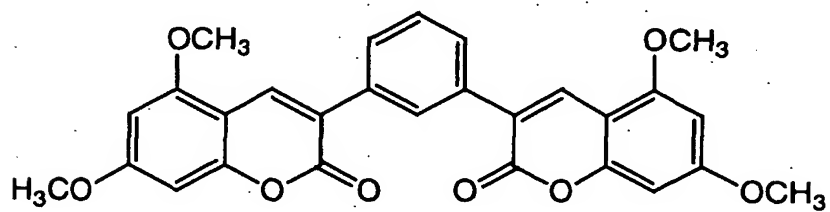
化学式 2 :



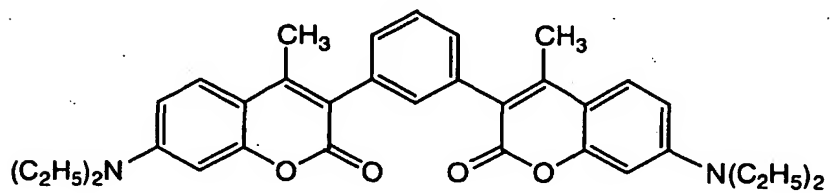
5 化学式 3 :



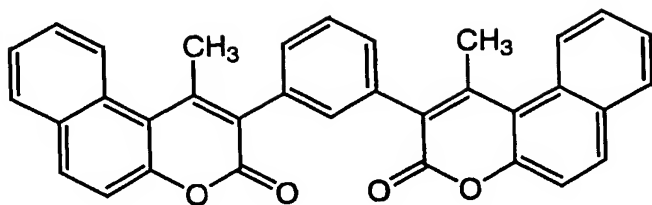
化学式 4 :



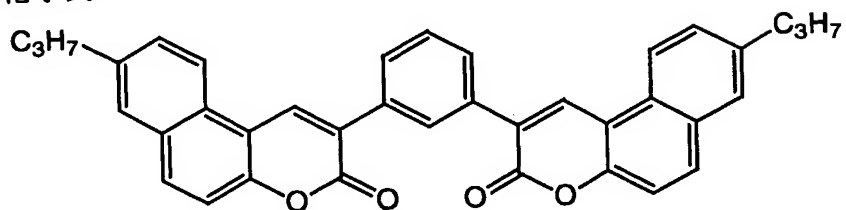
化学式 5 :



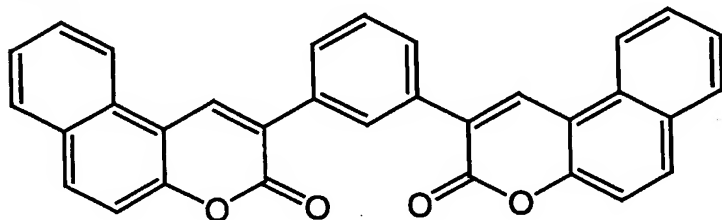
化学式 6 :



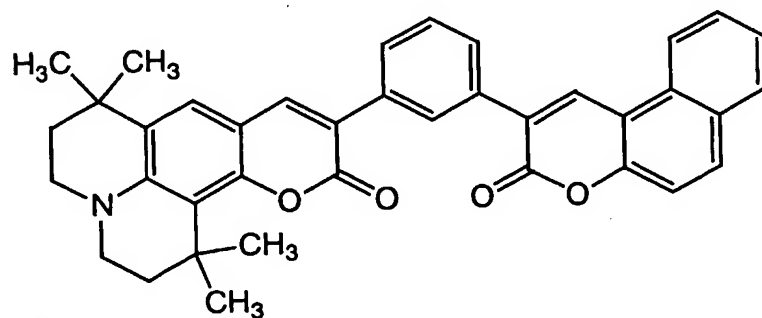
化学式 7 :



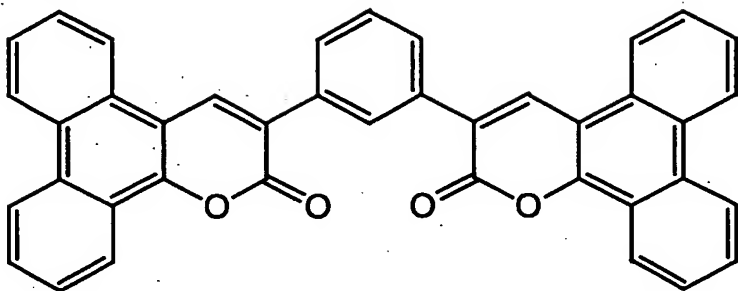
5 化学式 8 :



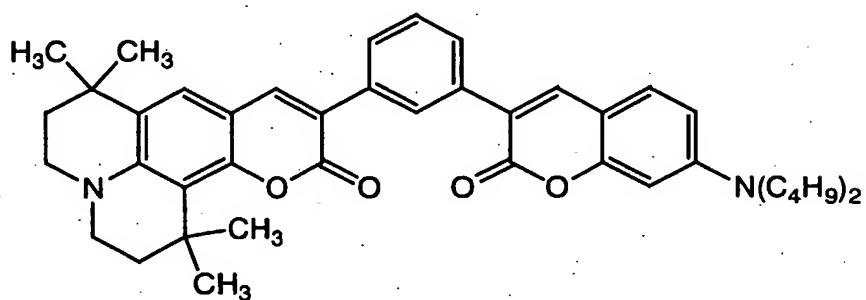
化学式 9 :



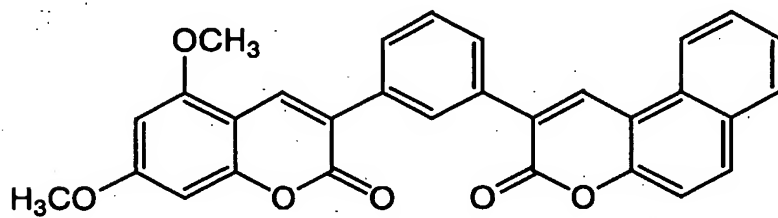
化学式 10 :



化学式 11 :

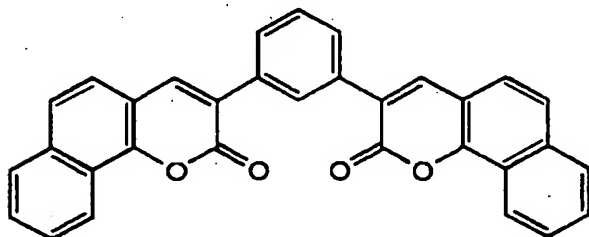


化学式 12 :

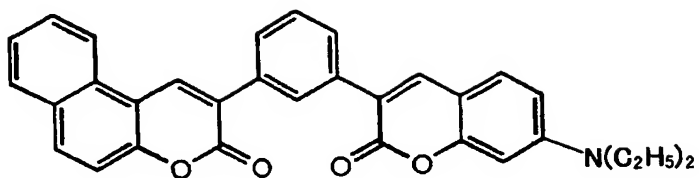


5

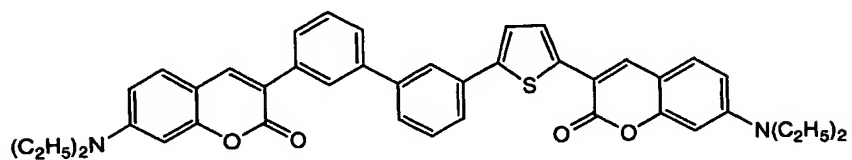
化学式 13 :



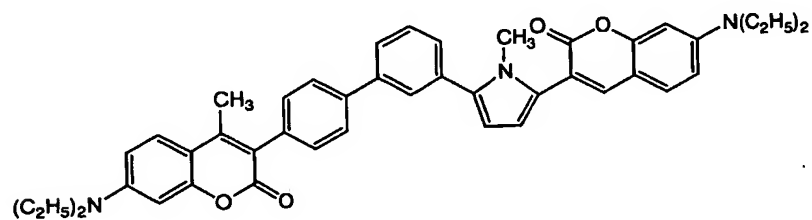
化学式 14 :



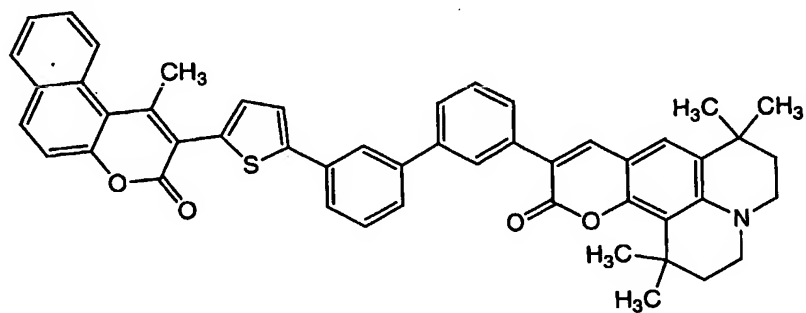
化学式 15 :



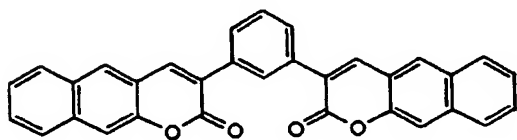
5 化学式 16 :



化学式 17 :

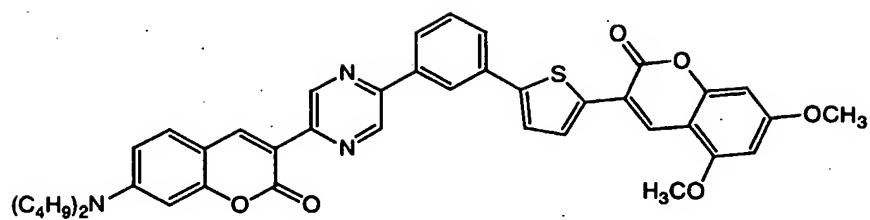


化学式 18 :

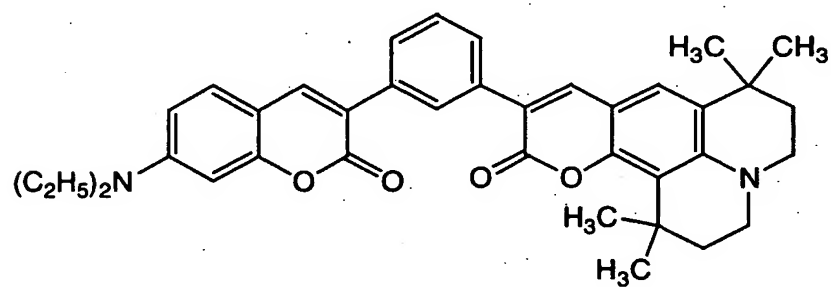




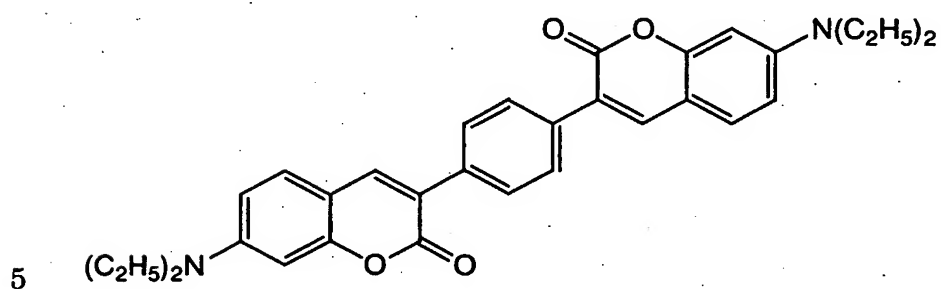
化学式 19 :



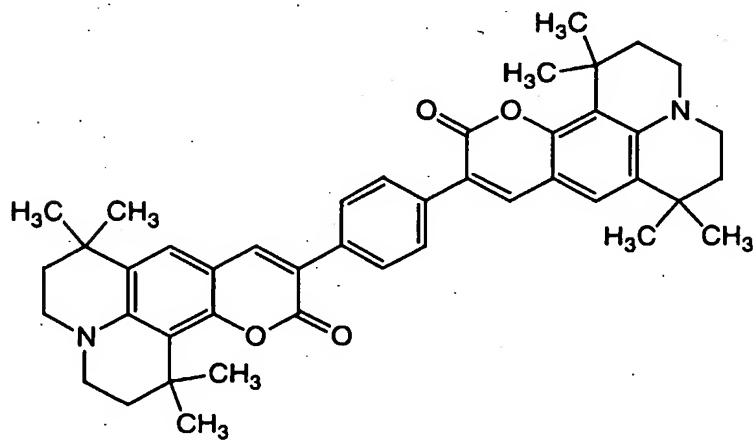
化学式 20 :



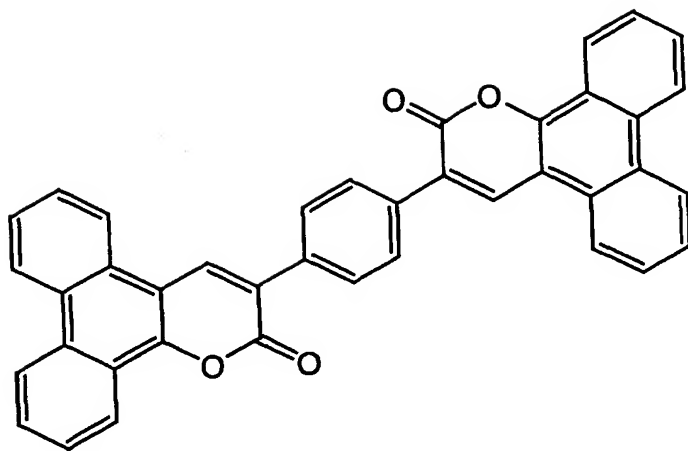
化学式 21 :



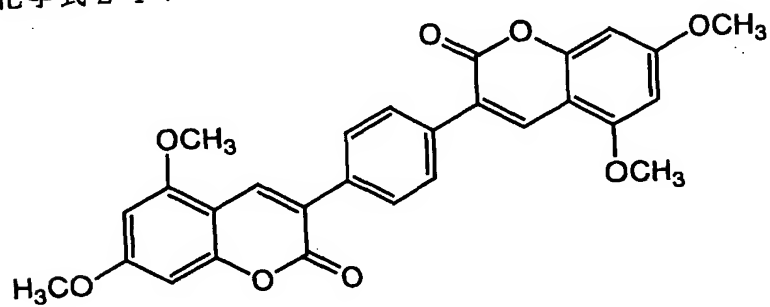
化学式 22 :



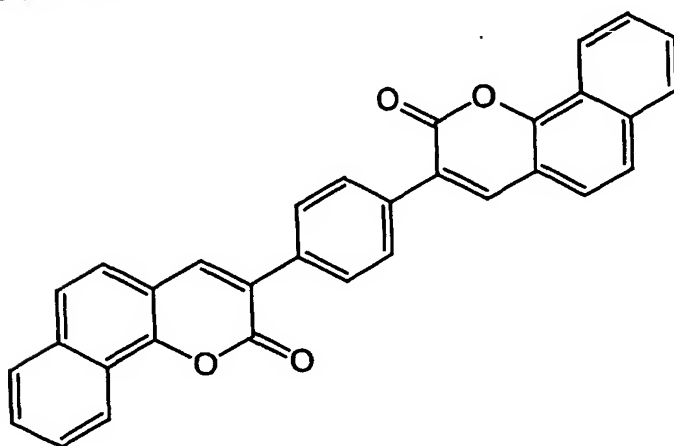
化学式 2 3 :



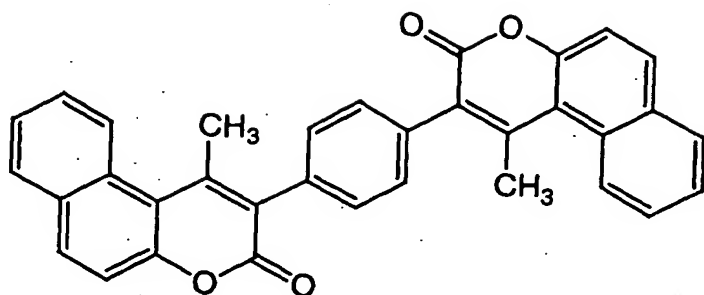
化学式 2 4 :



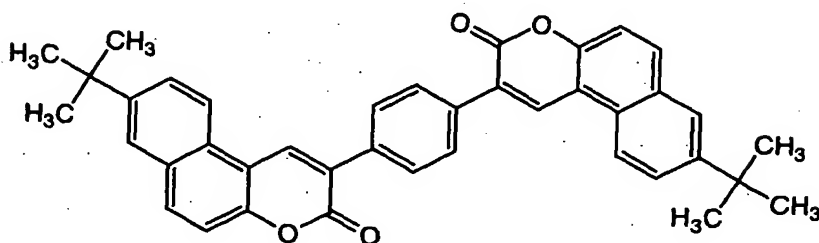
5 化学式 2 5 :



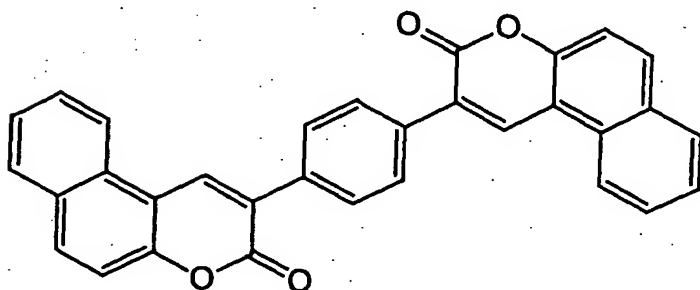
化学式 2 6 :



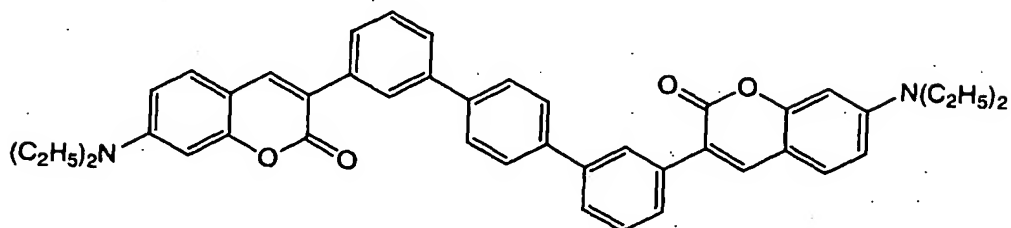
化学式 2 7 :



5 化学式 2 8 :

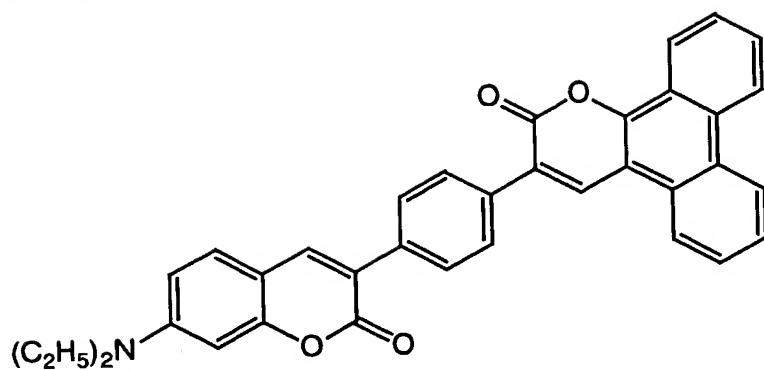


化学式 2 9 :

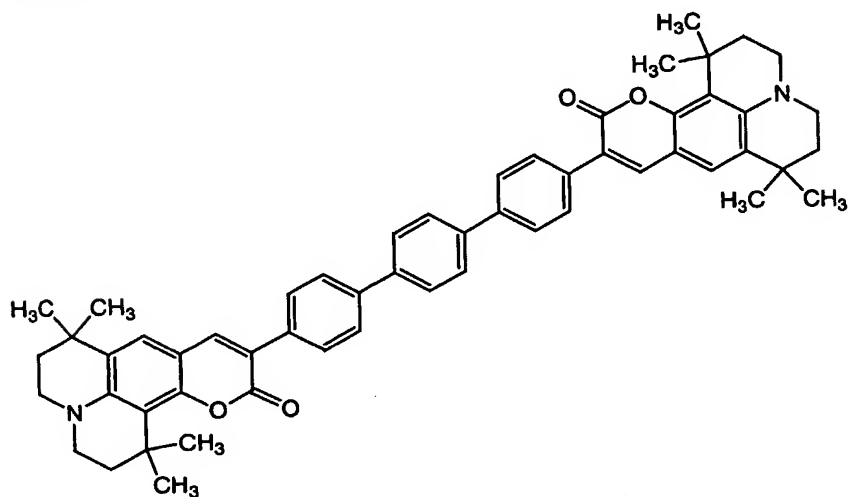


18

化学式 30 :

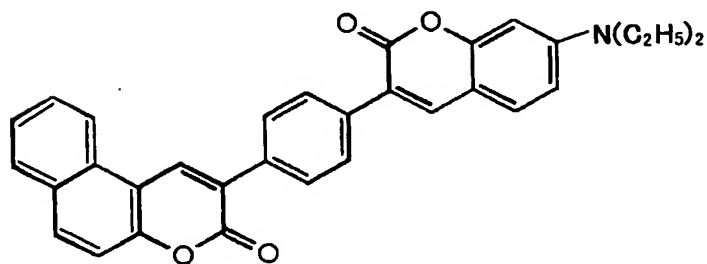


化学式 31 :

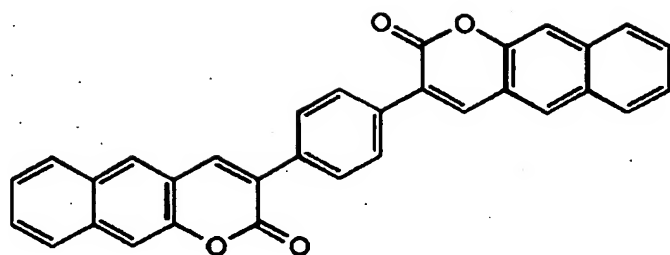


5

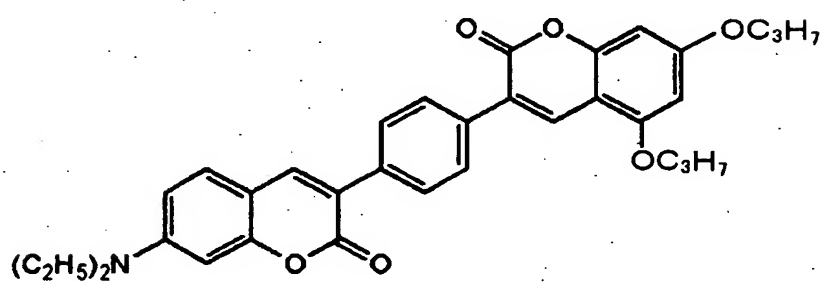
化学式 32 :



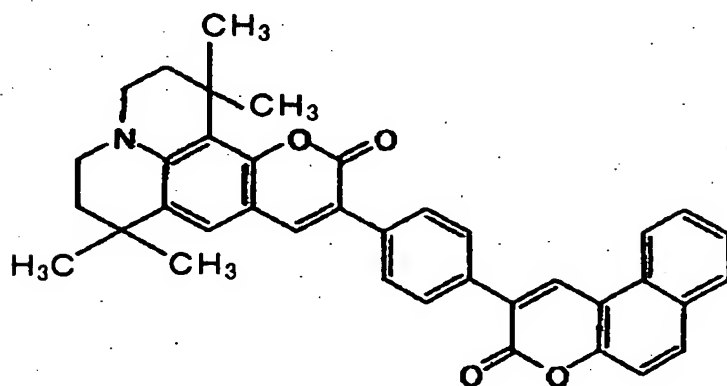
化学式 3 3 :



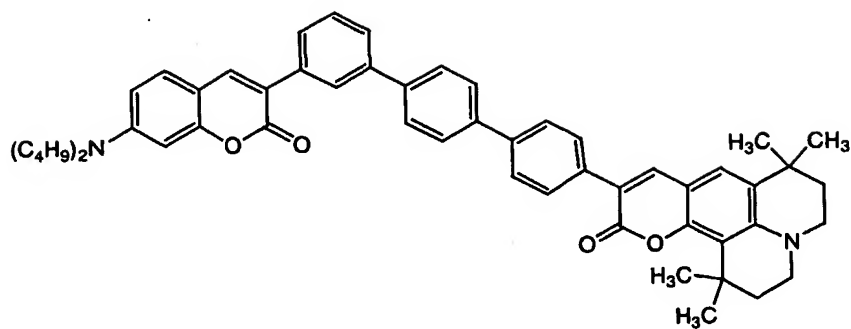
化学式 3 4 :



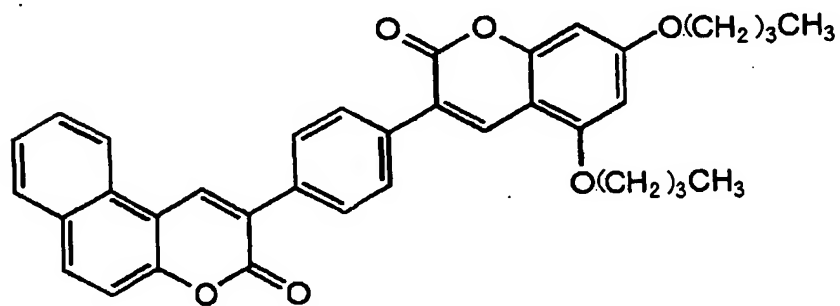
5 化学式 3 5 :



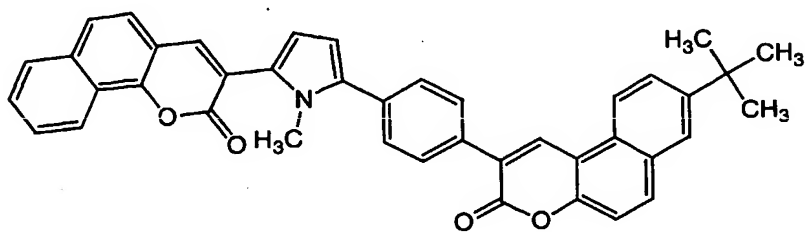
化学式 36 :



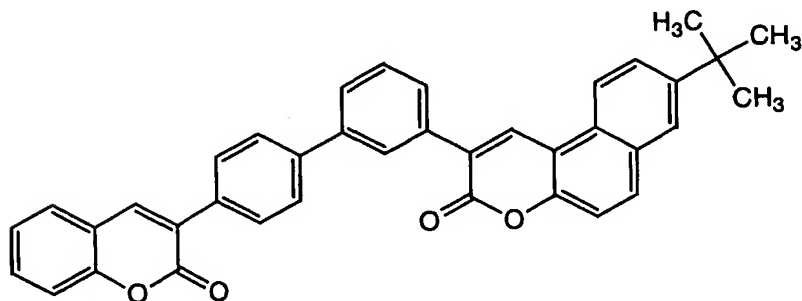
化学式 37 :



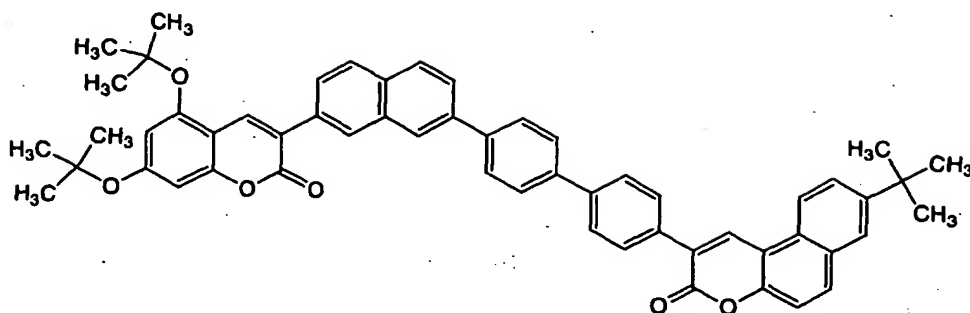
化学式 38 :



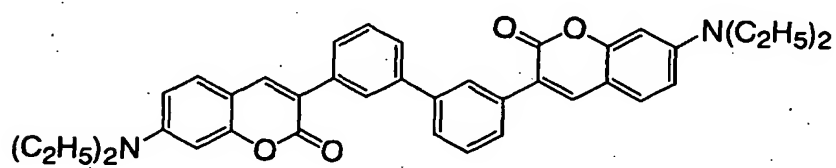
5 化学式 39 :



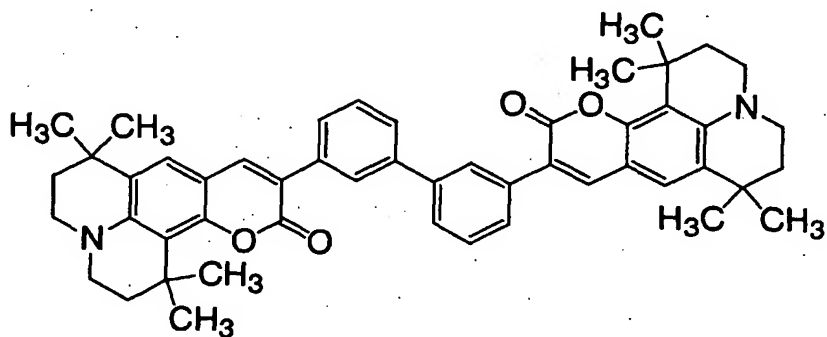
化学式 4 0 :



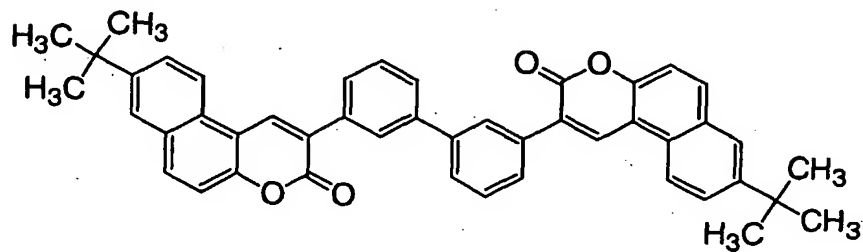
化学式 4 1 :



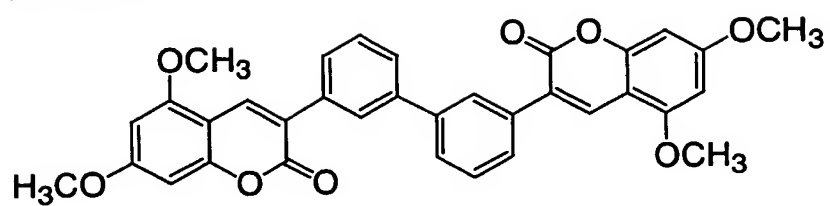
5 化学式 4 2 :



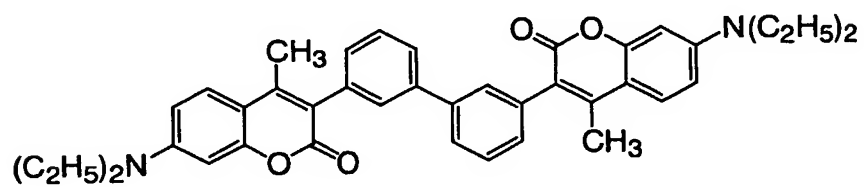
化学式 4 3 :



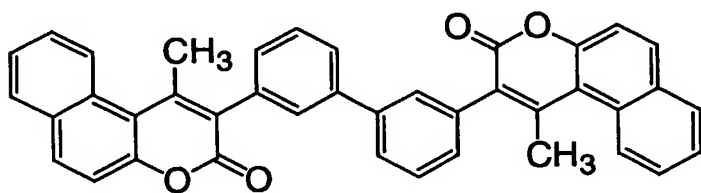
化学式 4 4 :



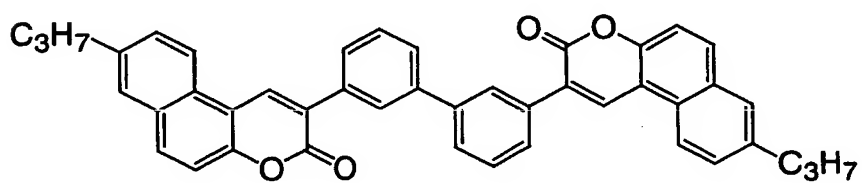
化学式 4 5 :



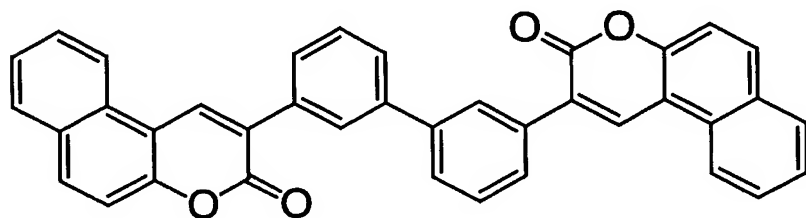
5 化学式 4 6 :



化学式 4 7 :

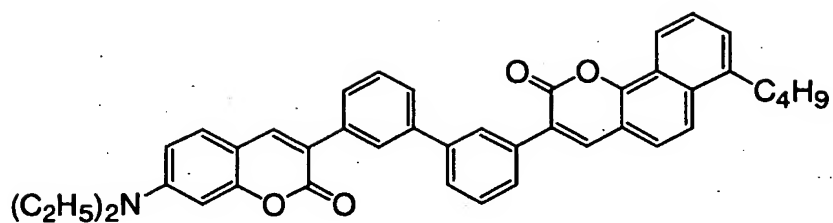


化学式 4 8 :

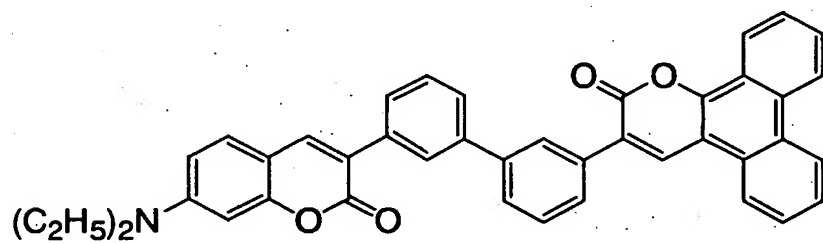




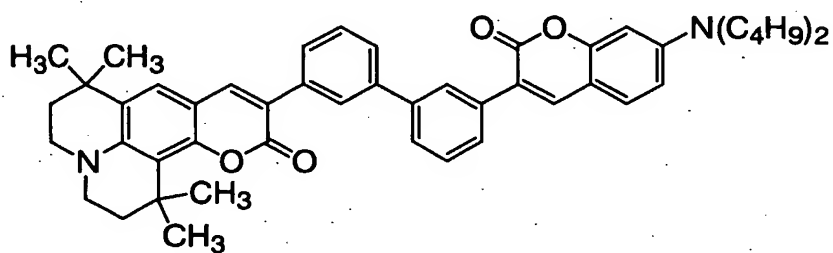
·化学式 4 9 :



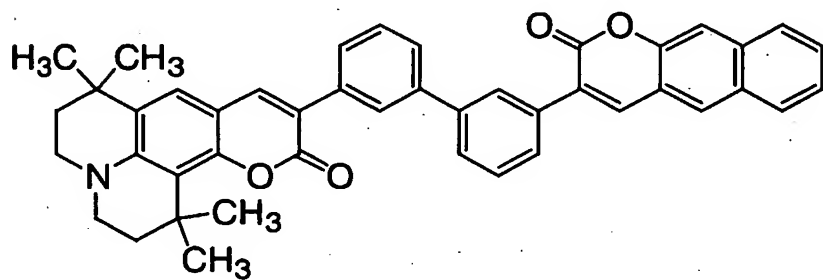
化学式 5 0 :



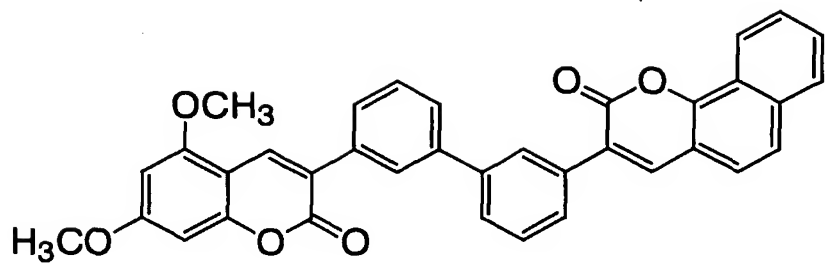
5 化学式 5 1 :



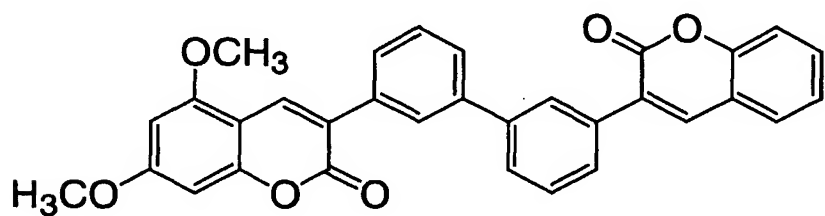
化学式 5 2 :



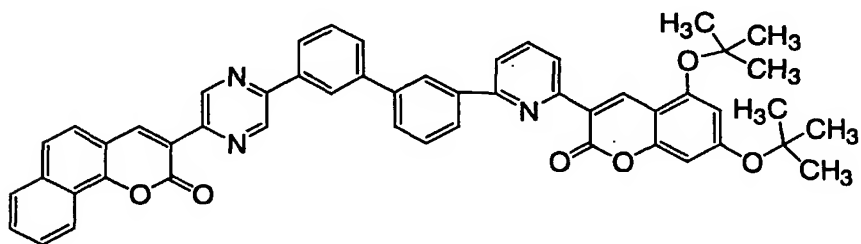
化学式 5 3 :



化学式 5 4 :

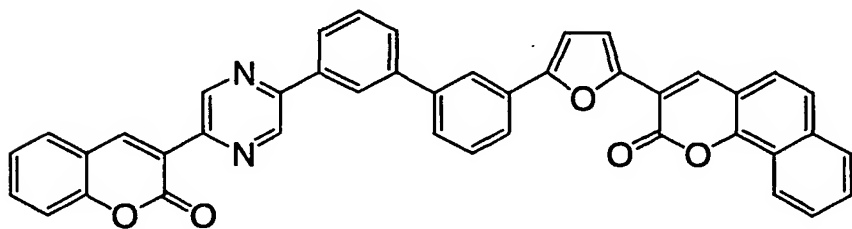


化学式 5 5 :

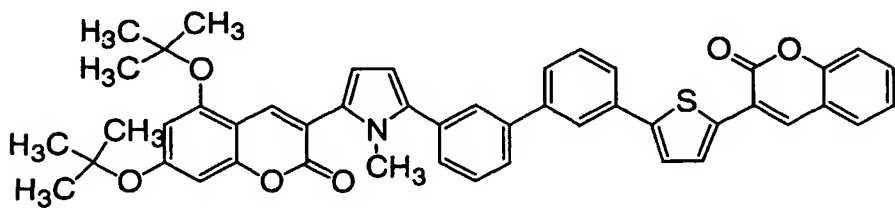


5

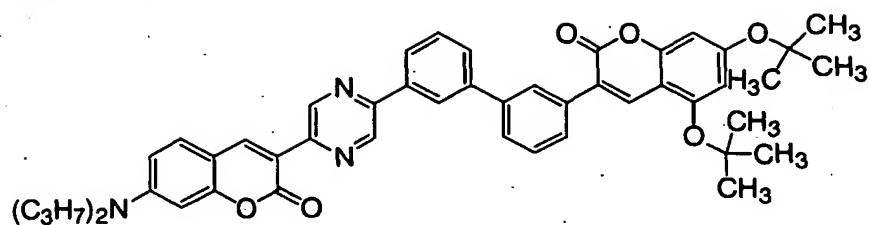
化学式 5 6 :



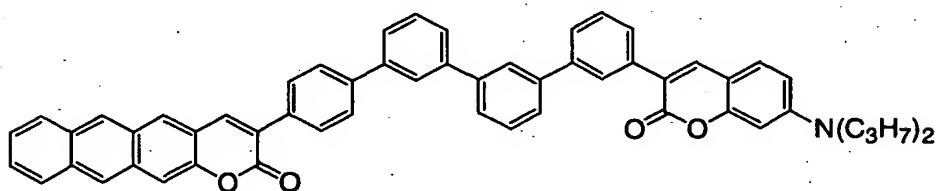
化学式 5 7 :



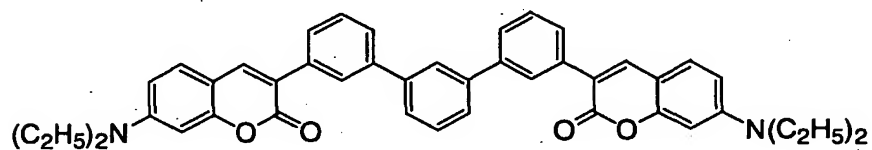
化学式 58 :



化学式 59 :

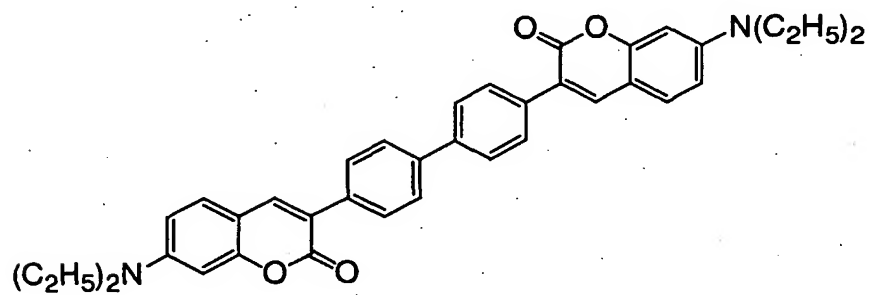


化学式 60 :



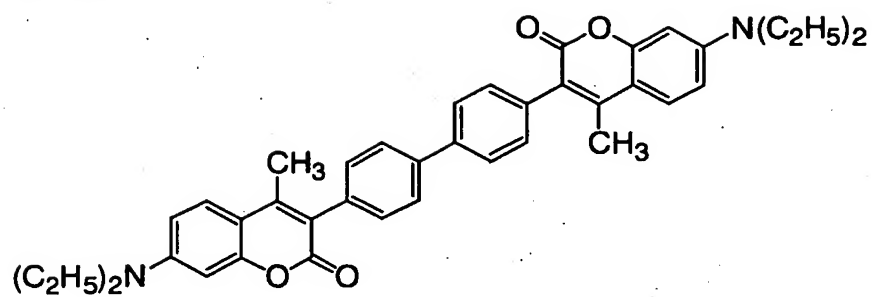
5

化学式 61 :

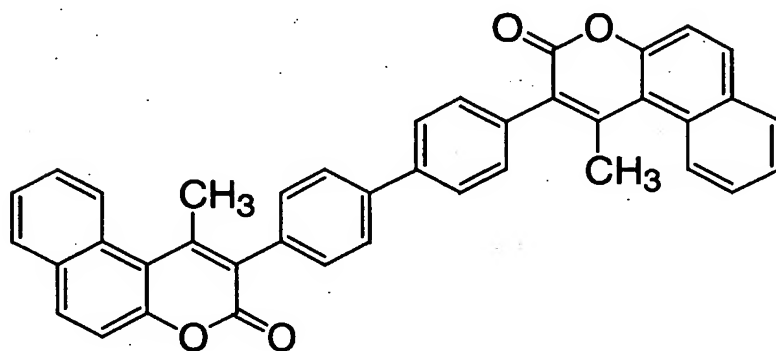




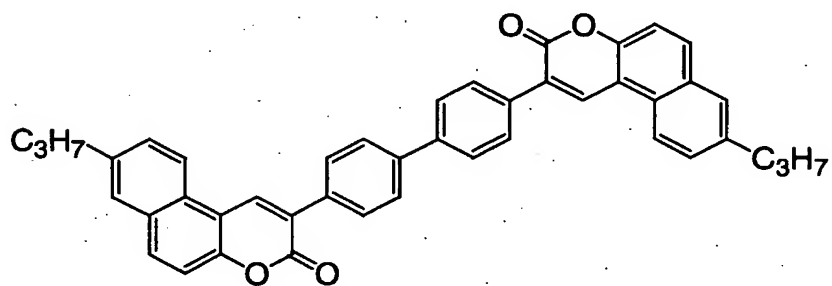
化学式 6 5 :



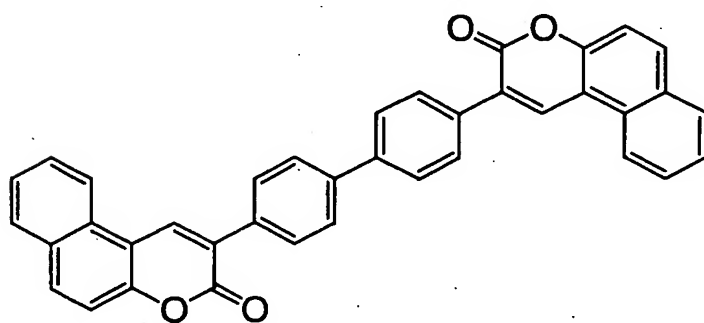
化学式 6 6 :



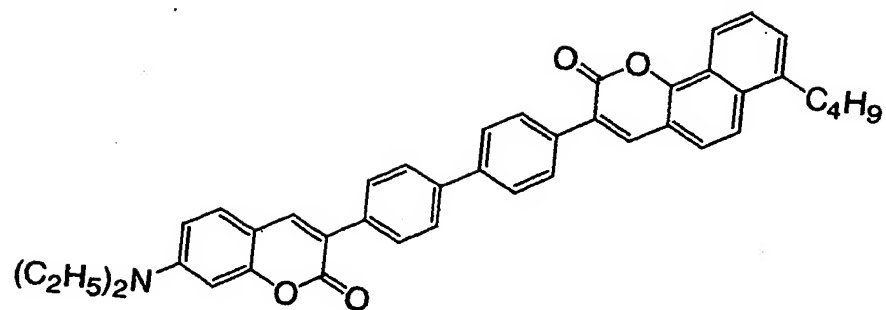
5 化学式 6 7 :



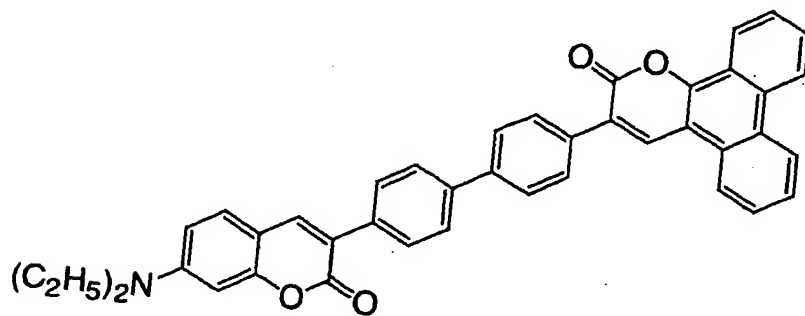
化学式 6 8 :



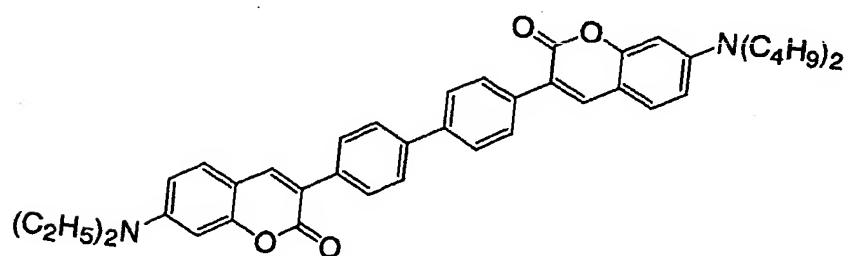
化学式 69 :



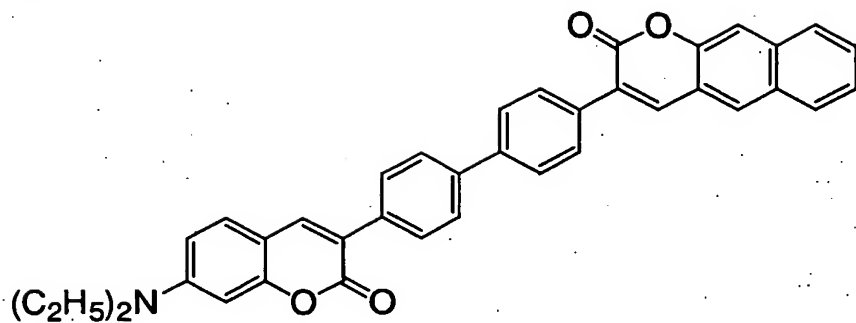
化学式 70 :



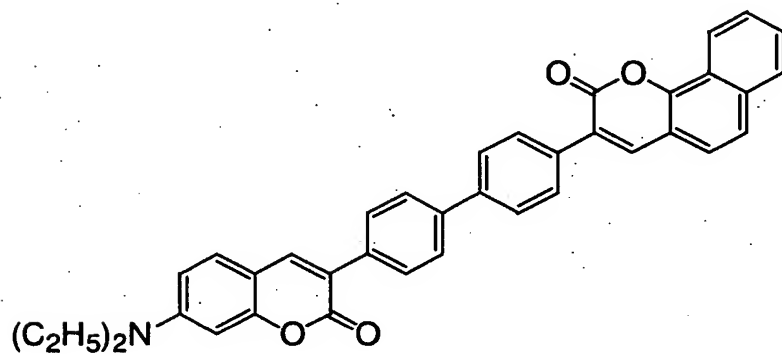
化学式 71 :



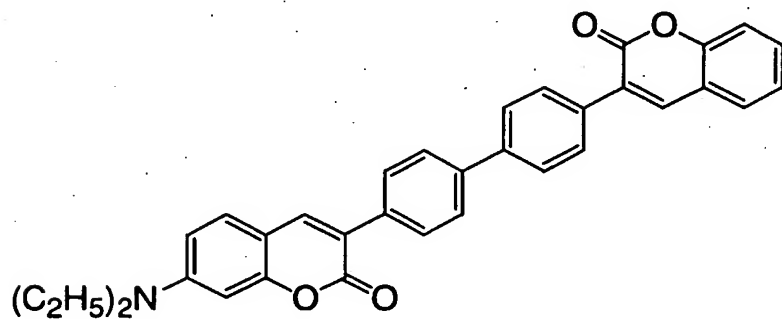
化学式 7 2 :



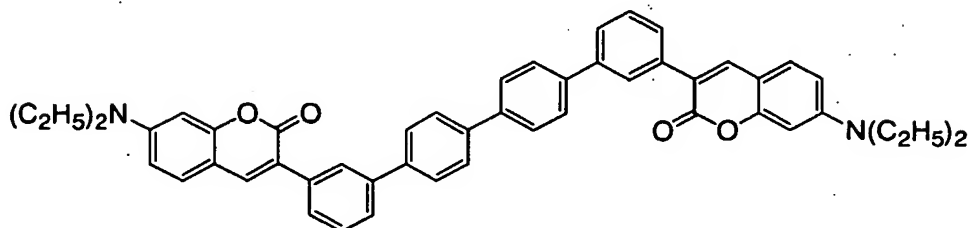
化学式 7 3 :



5 化学式 7 4 :

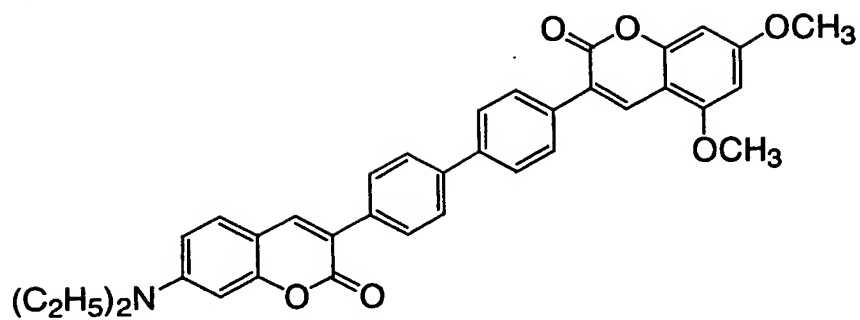


化学式 7 5 :

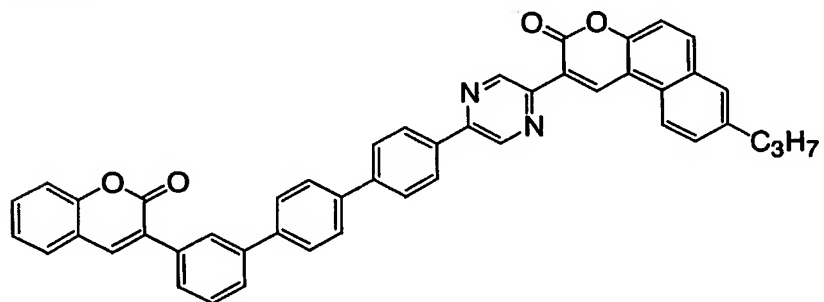


30

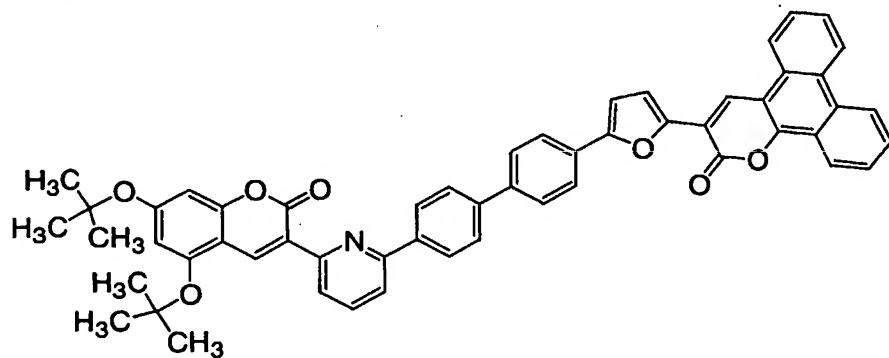
化学式 7 6 :



化学式 7 7 :

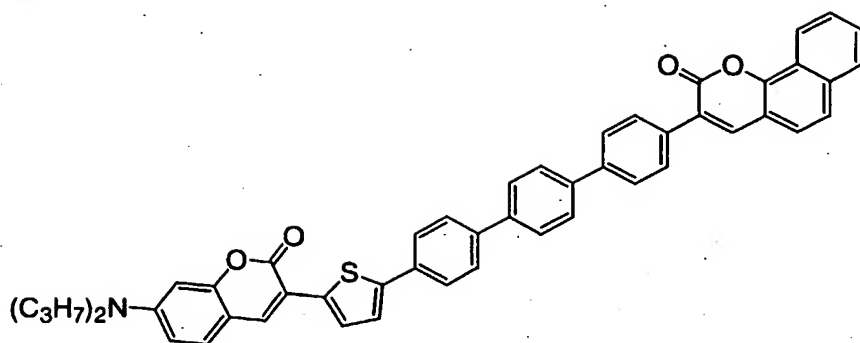


5 化学式 7 8 :

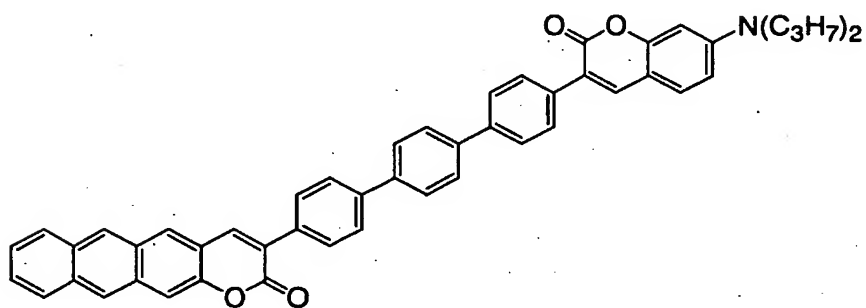




化学式 7 9 :

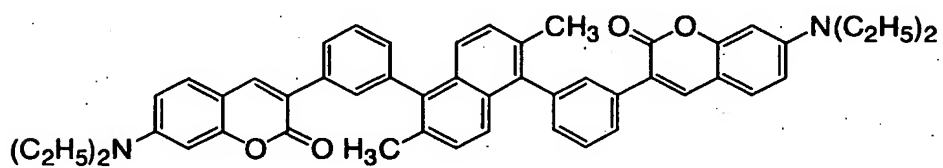


化学式 8 0 :

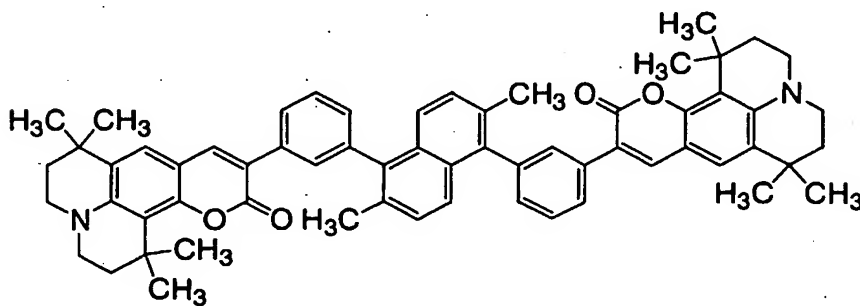


5

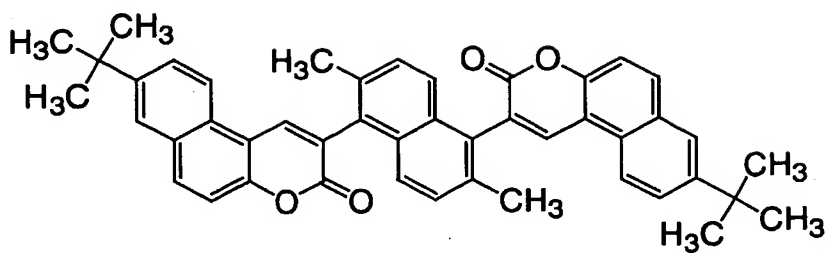
化学式 8 1 :



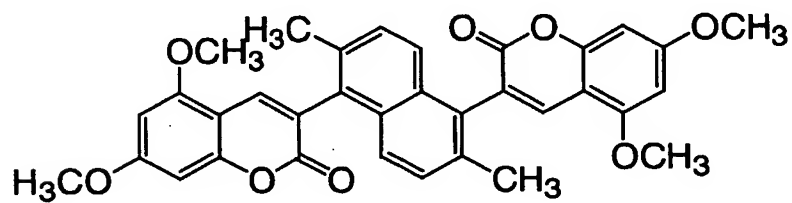
化学式 8 2 :



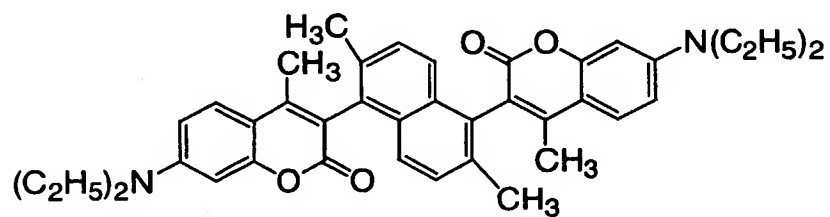
化学式 8 3 :



化学式 8 4 :

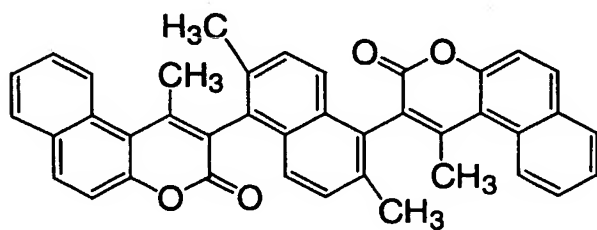


化学式 8 5 :

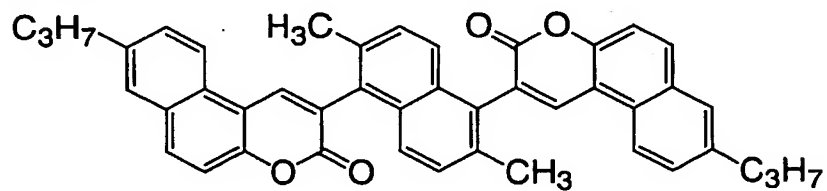


5

化学式 8 6 :

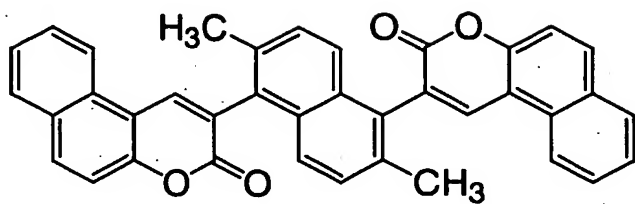


化学式 8 7 :

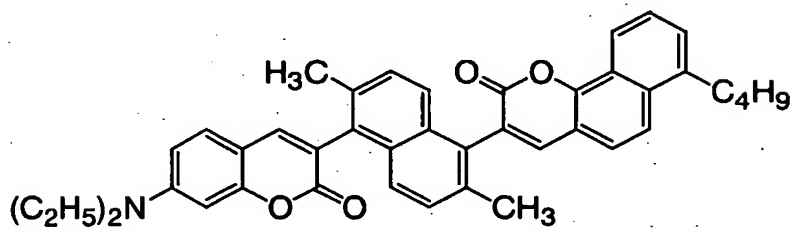


33

化学式 8 8 :

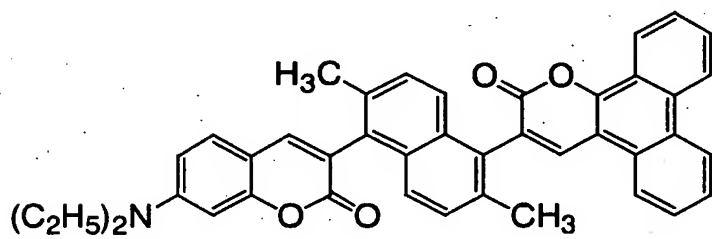


化学式 8 9 :

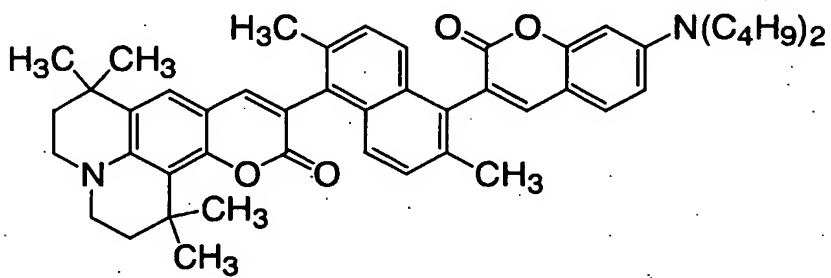


5

化学式 9 0 :

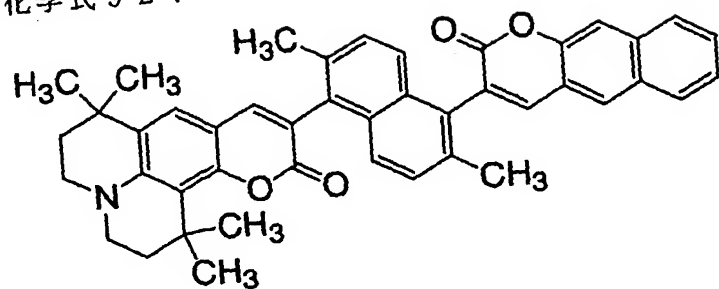


化学式 9 1 :

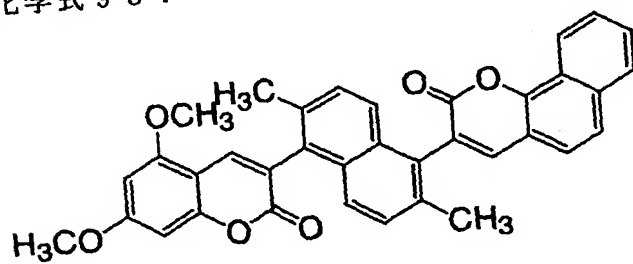


10

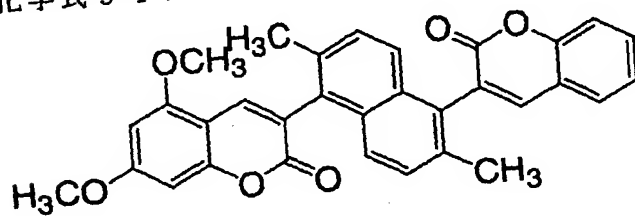
化学式 9 2 :



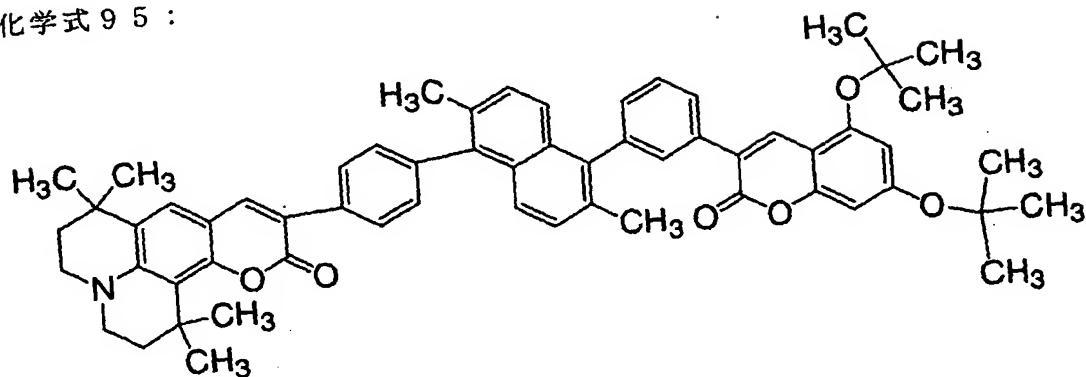
化学式 9 3 :



5 化学式 9 4 :

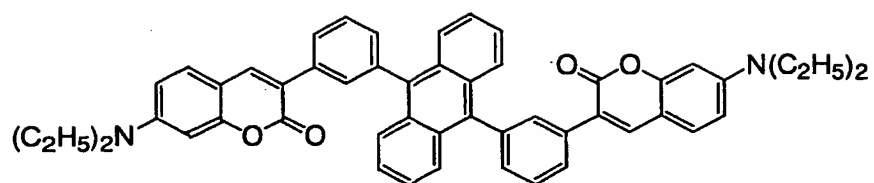


化学式 9 5 :

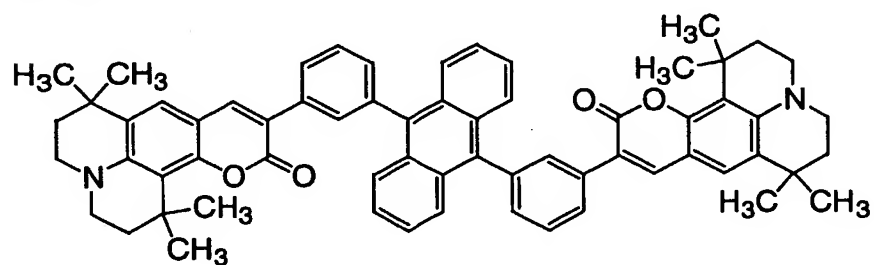




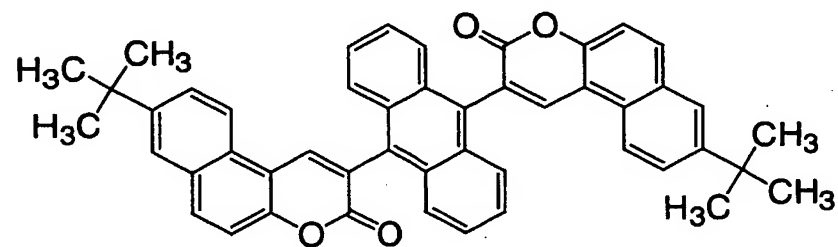
化学式 101 :



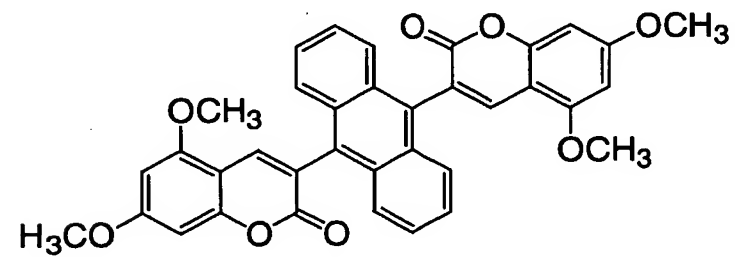
化学式 102 :



5 化学式 103 :

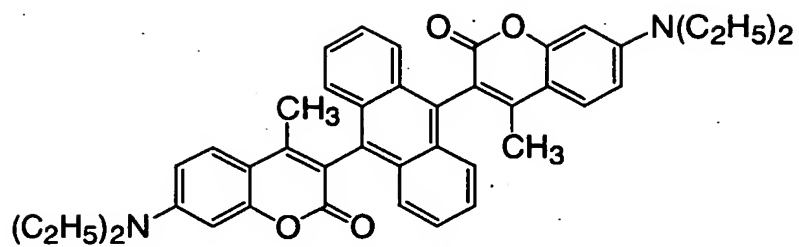


化学式 104 :

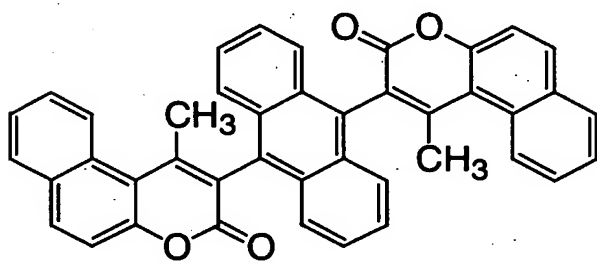


37

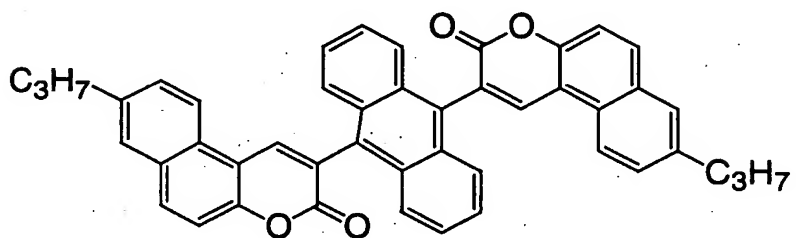
化学式 105 :



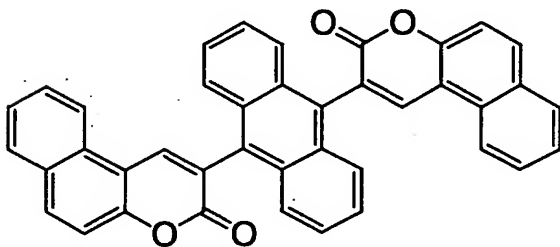
化学式 106 :



5 化学式 107 :

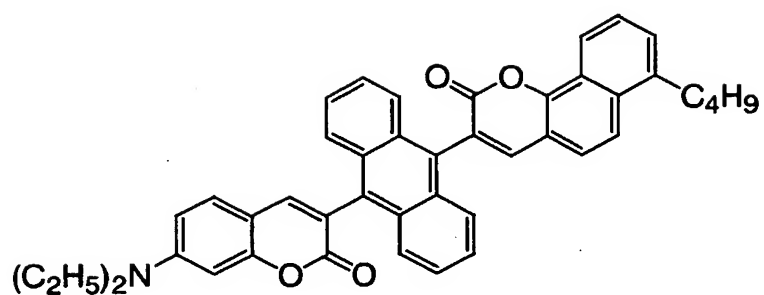


化学式 108 :

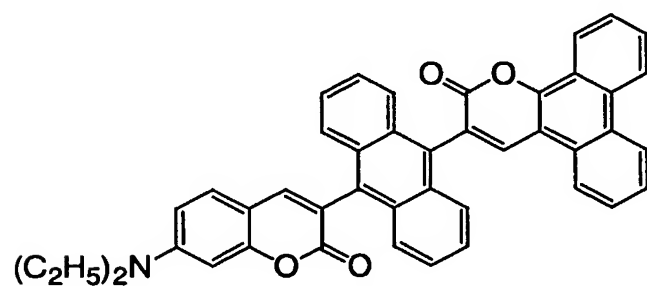


38

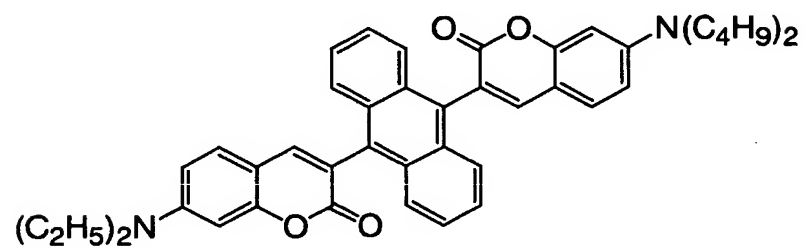
化学式 1 0 9 :



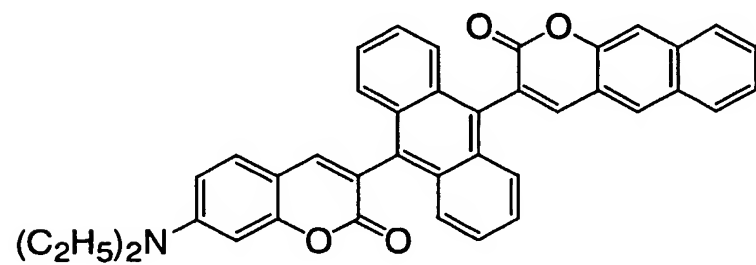
化学式 1 1 0 :



5 化学式 1.1 1 :



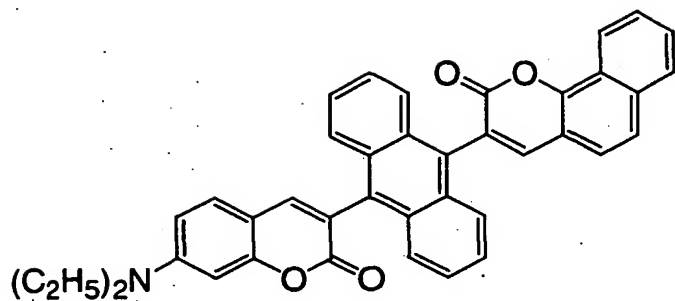
化学式 1 1 2 :



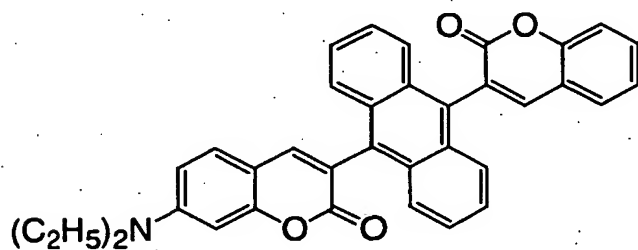


39

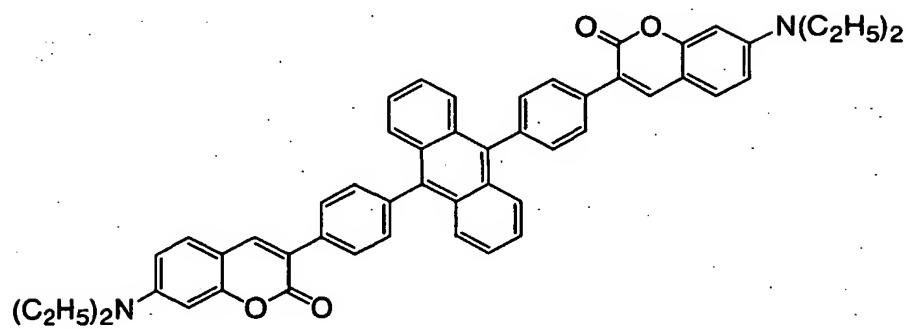
化学式 1 1 3 :



化学式 1 1 4 :

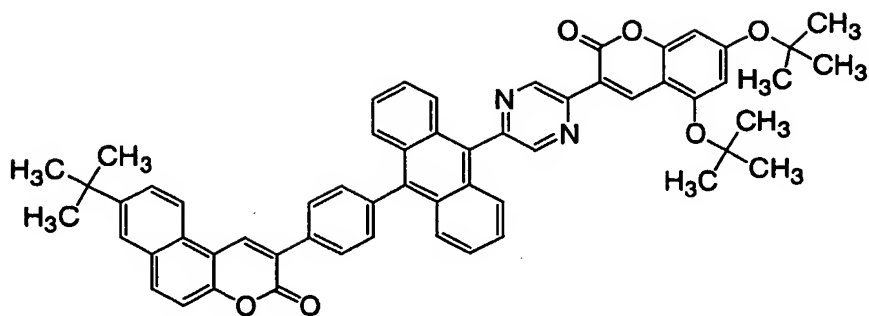


5 化学式 1 1 5 :

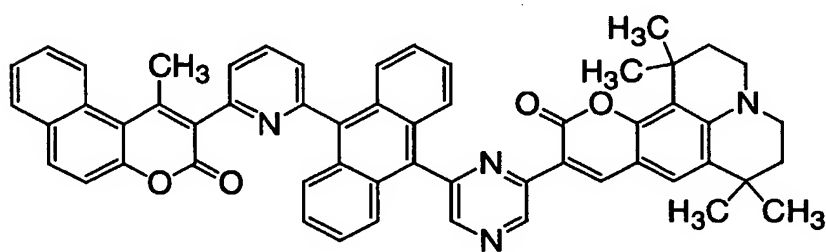


40

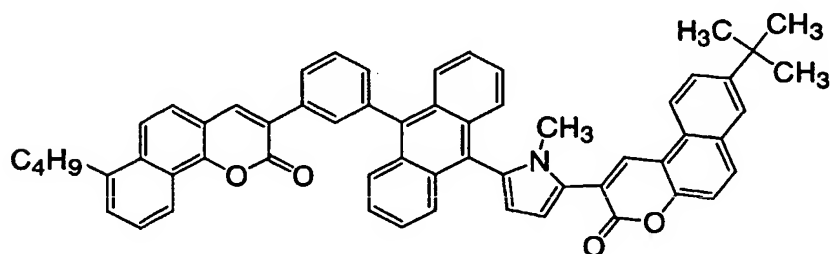
化学式 1 1 6 :



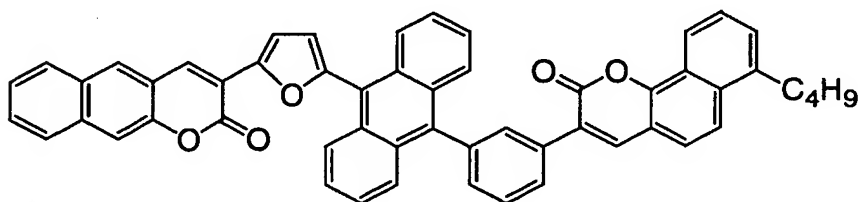
化学式 1 1 7 :



5 化学式 1 1 8 :



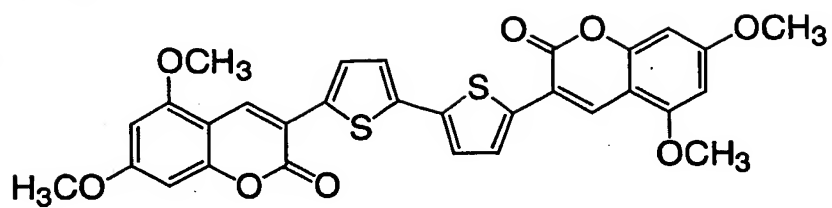
化学式 1 1 9 :



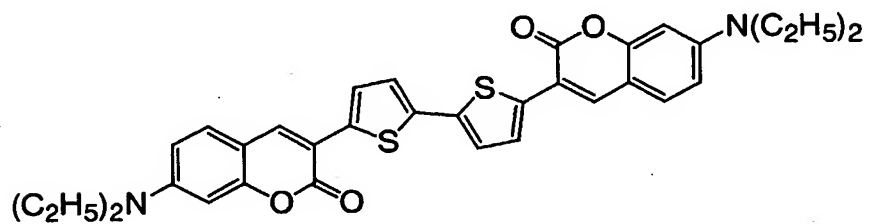


42

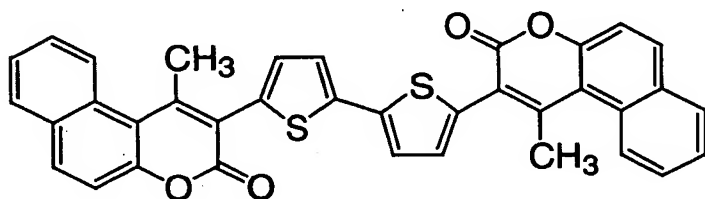
化学式 1 2 4 :



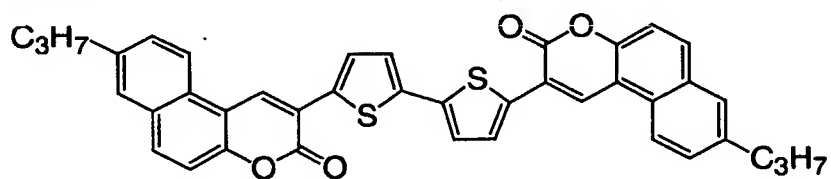
化学式 1 2 5 :



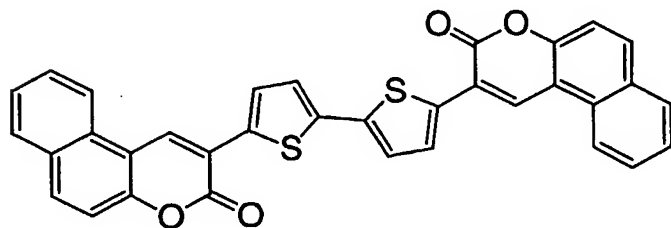
5 化学式 1 2 6 :



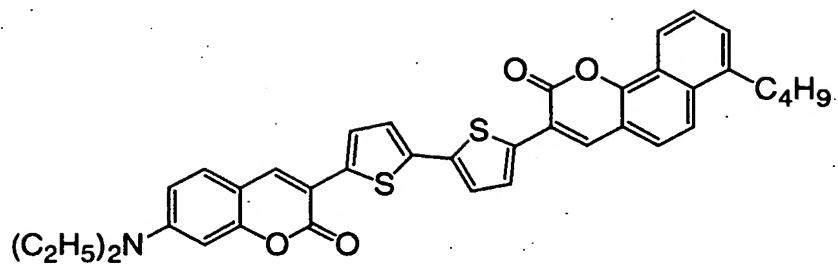
化学式 1 2 7 :



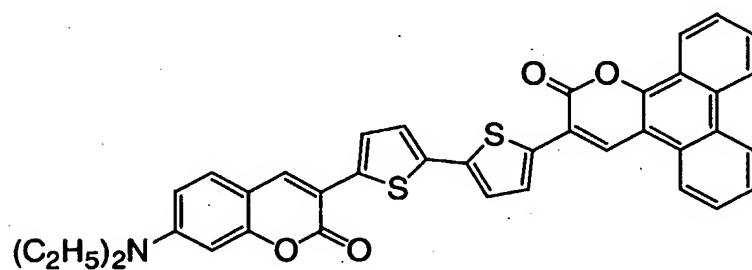
化学式 1 2 8 :



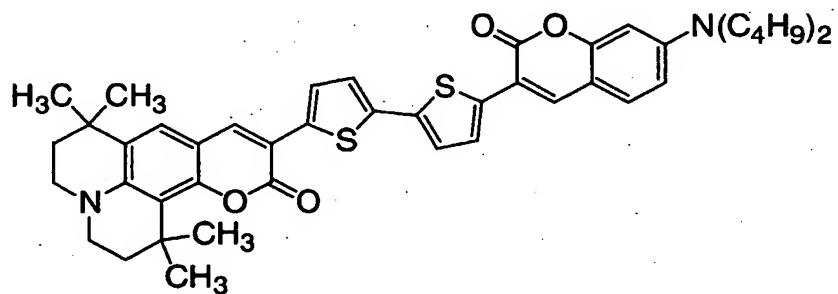
化学式 1 2 9 :



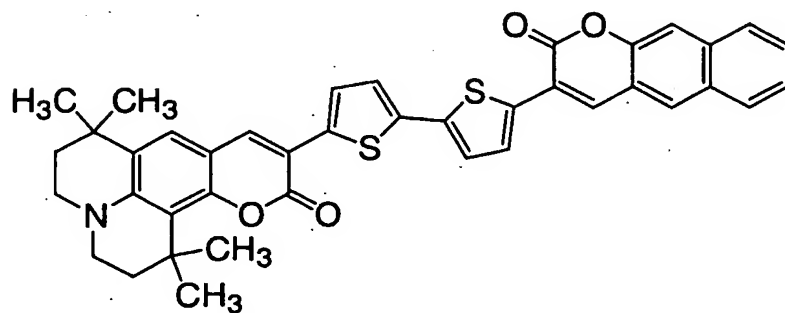
化学式 1 3 0 :



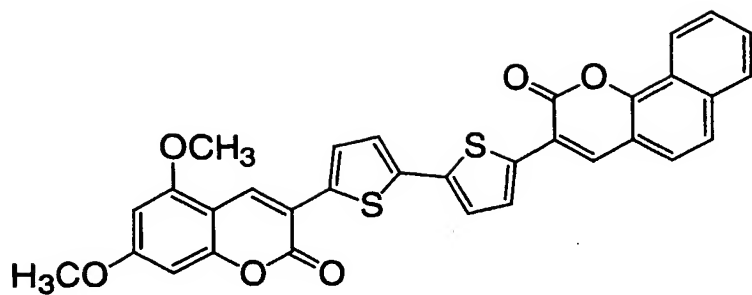
5 化学式 1 3 1 :



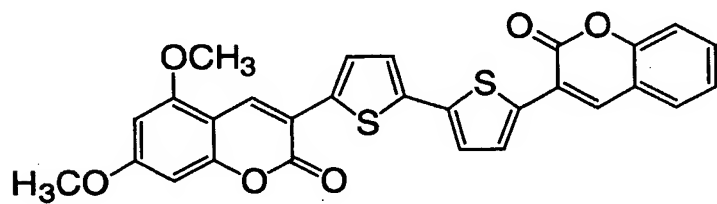
化学式 1 3 2 :



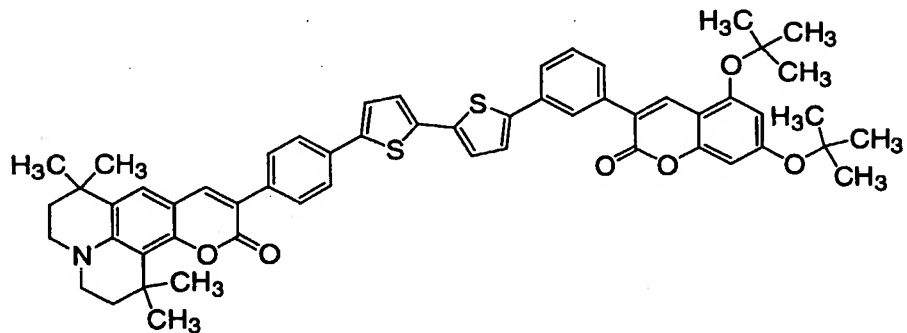
化学式 1 3 3 :



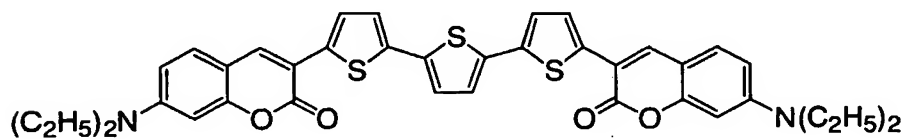
化学式 1 3 4 :



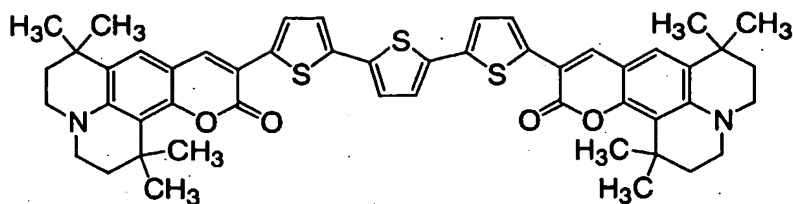
5 化学式 1 3 5 :



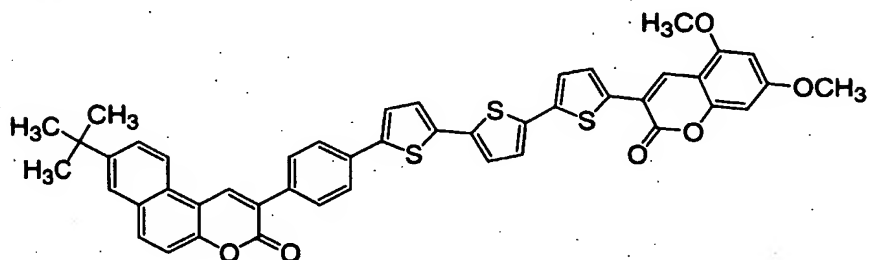
化学式 1 3 6 :



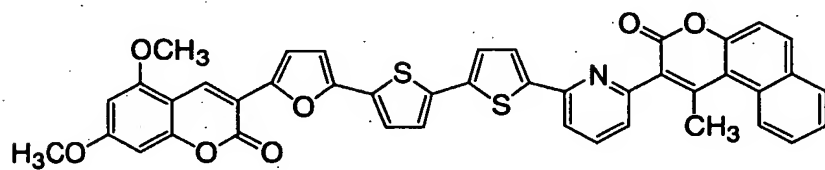
化学式 137 :



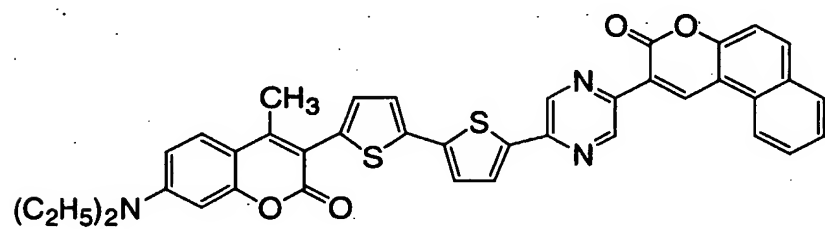
化学式 138 :



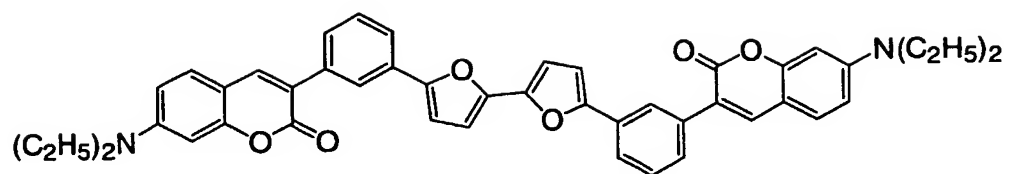
5 化学式 139 :



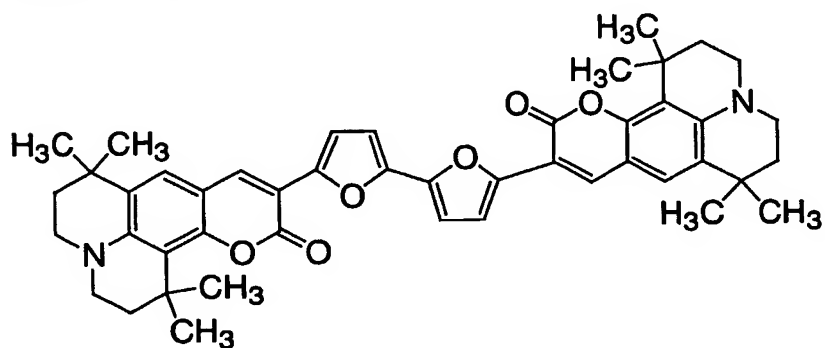
化学式 140 :



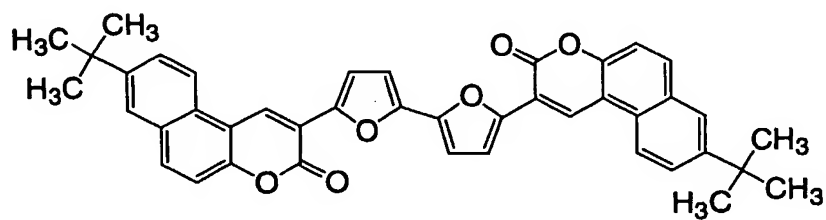
化学式 1 4 1 :



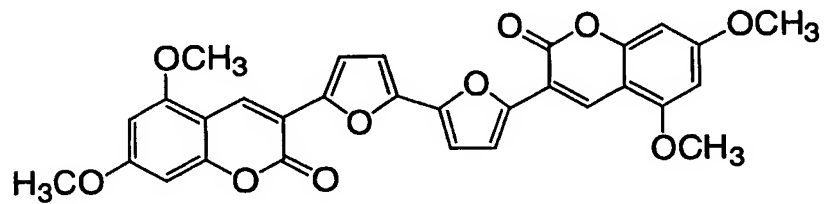
化学式 1 4 2 :



5 化学式 1 4 3 :

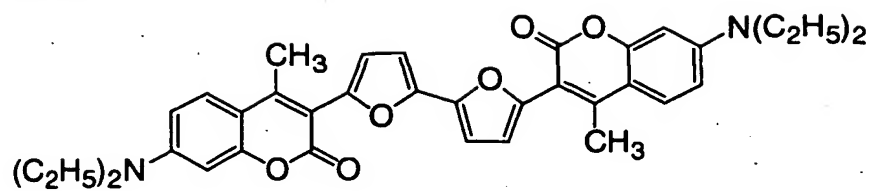


化学式 1 4 4 :

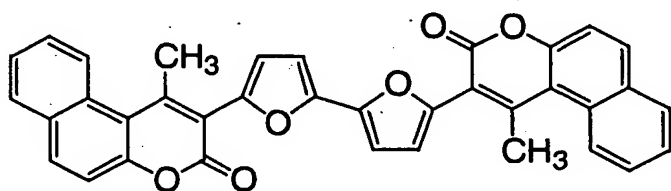




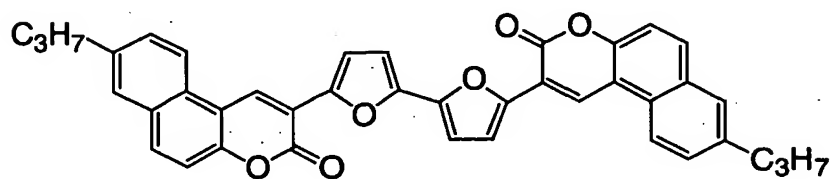
化学式 1 4 5 :



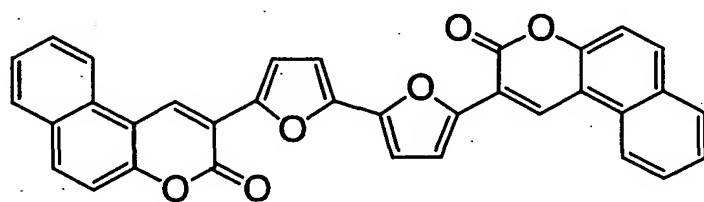
化学式 1 4 6 :



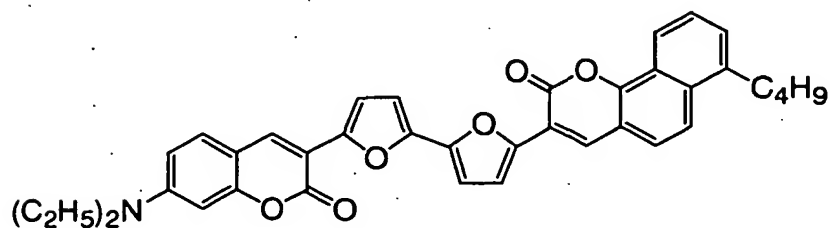
5 化学式 1 4 7 :



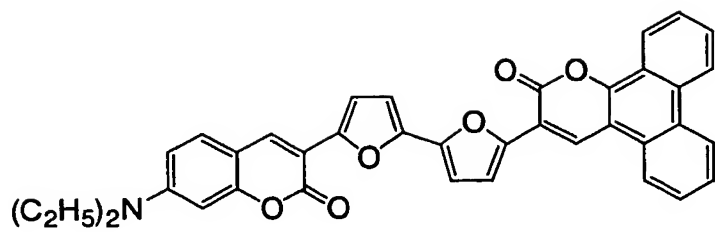
化学式 1 4 8 :



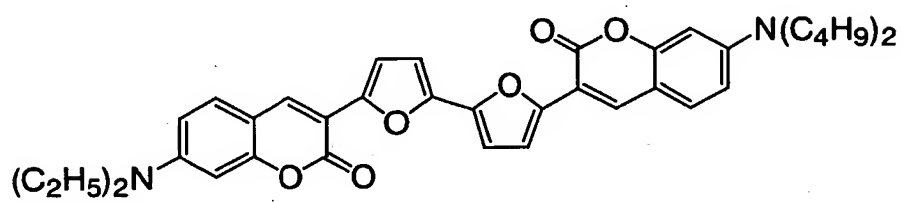
10 化学式 1 4 9 :



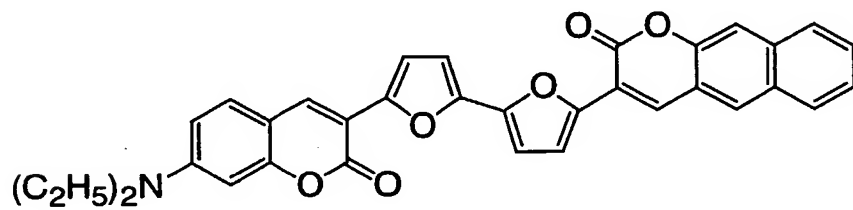
化学式 1 5 0 :



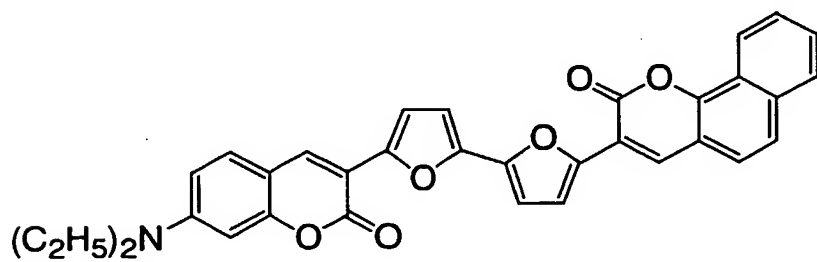
化学式 1 5 1 :



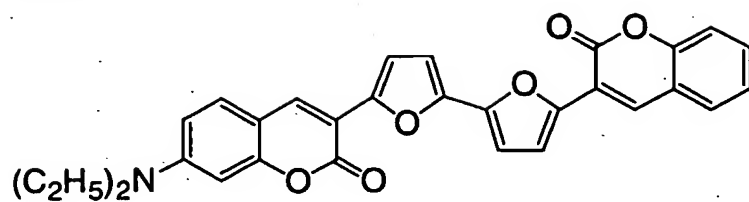
5 化学式 1 5 2 :



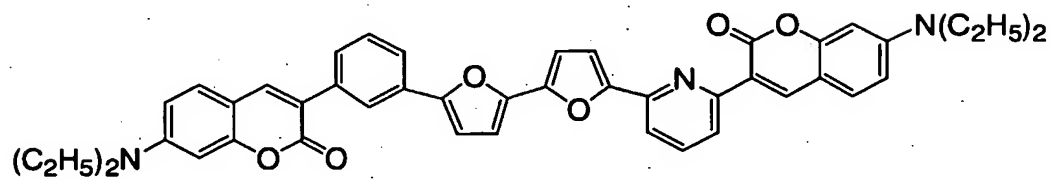
化学式 1 5 3 :



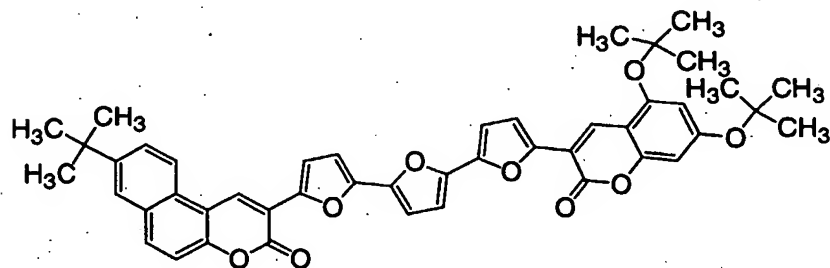
化学式 1 5 4 :



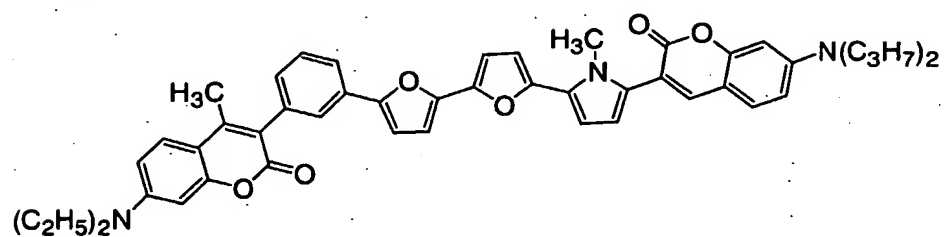
化学式 1 5 5 :



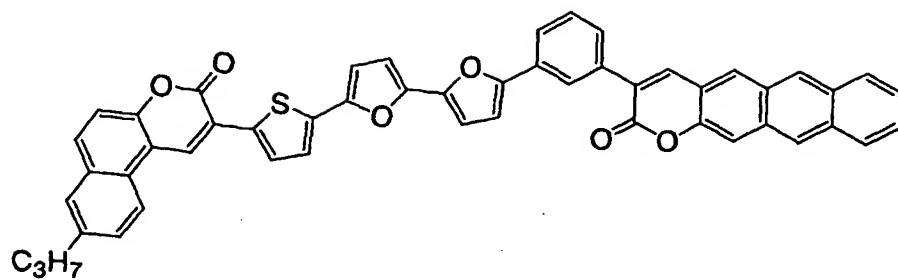
5 化学式 1 5 6 :



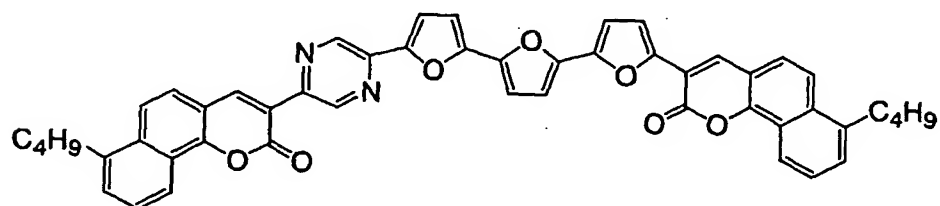
化学式 1 5 7 :



化学式 1 5 8 :

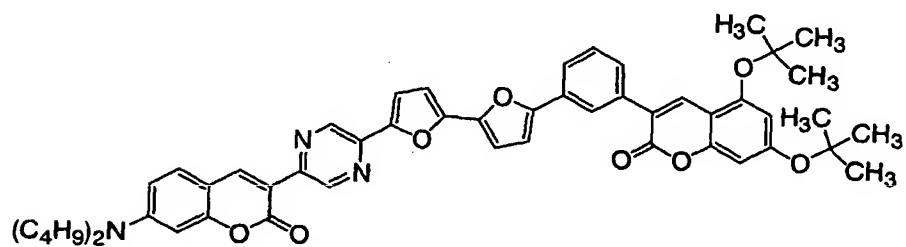


化学式 1 5 9 :

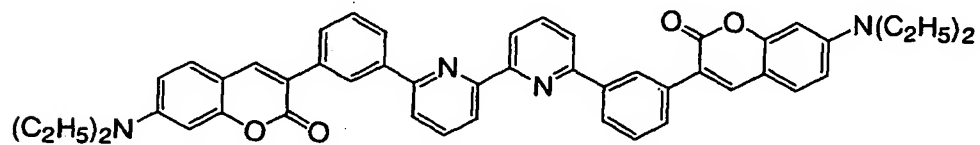


5

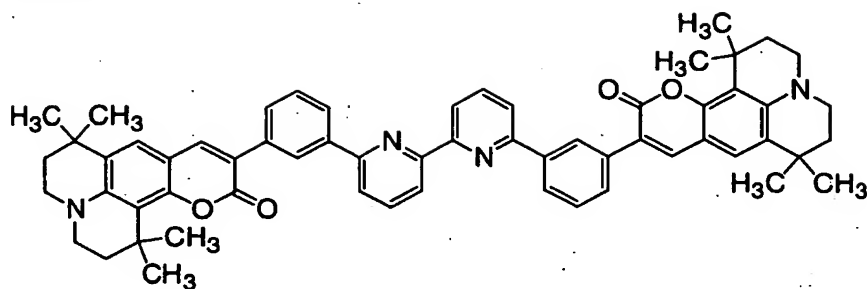
化学式 1 6 0 :



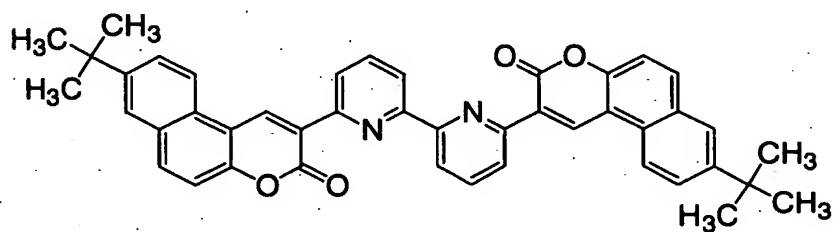
化学式 1 6 1 :



化学式 1 6 2 :

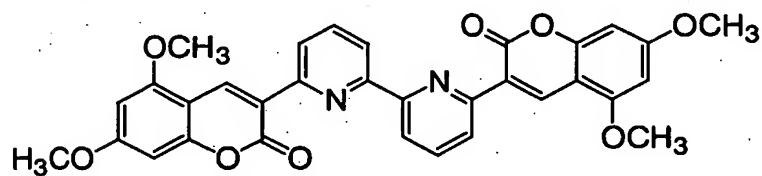


化学式 1 6 3 :

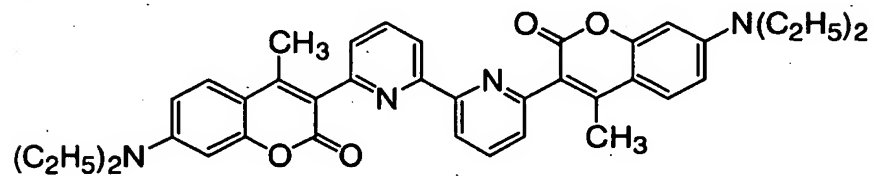


5

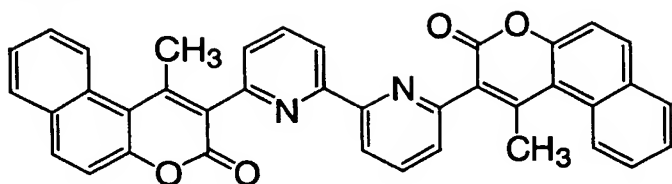
化学式 1 6 4 :



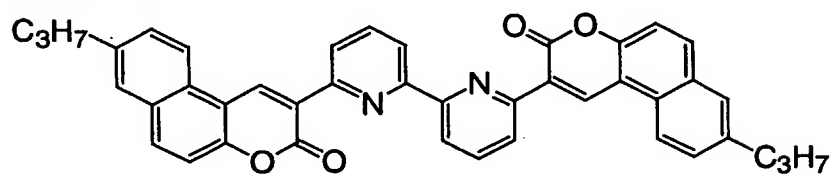
化学式 1 6 5 :



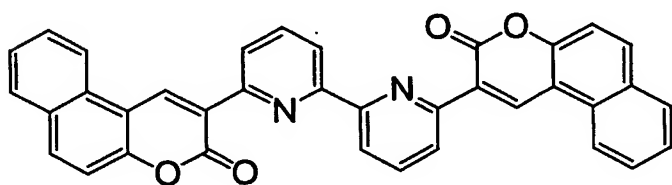
化学式 1 6 6 :



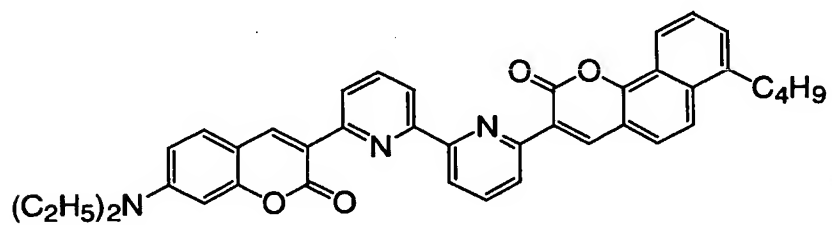
化学式 1 6 7 :



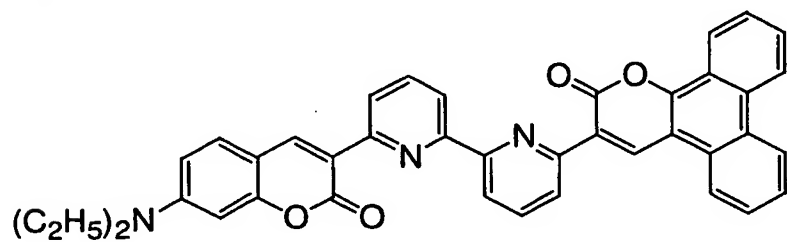
5 化学式 1 6 8 :



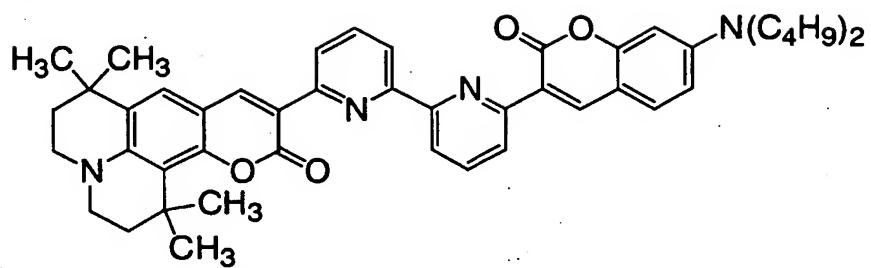
化学式 1 6 9 :



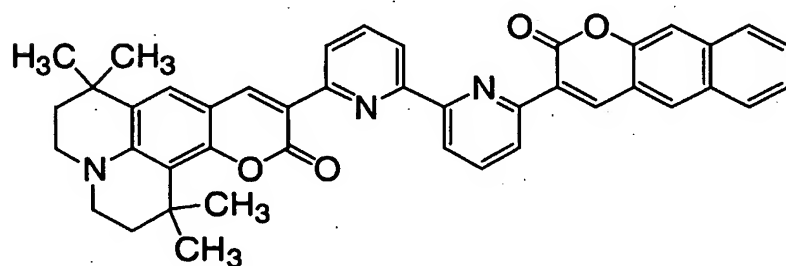
化学式 1 7 0 :



化学式 171 :

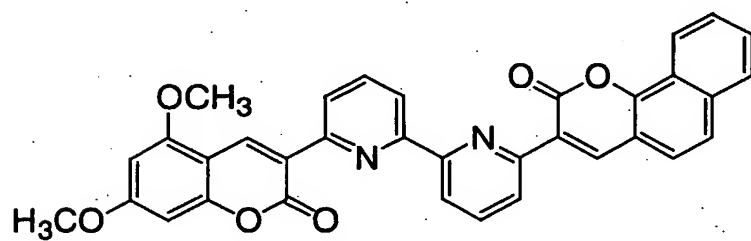


化学式 172 :

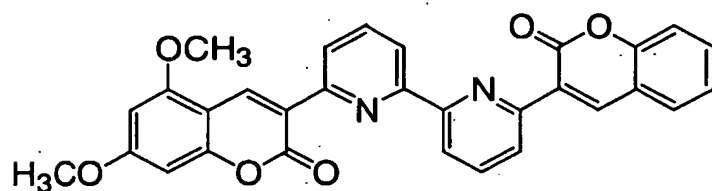


5

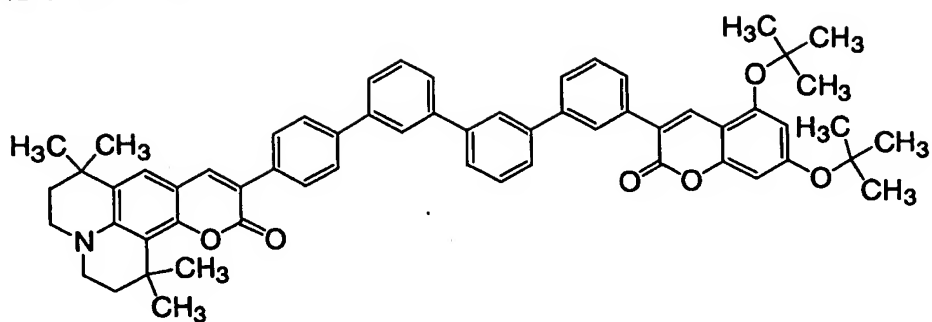
化学式 173 :



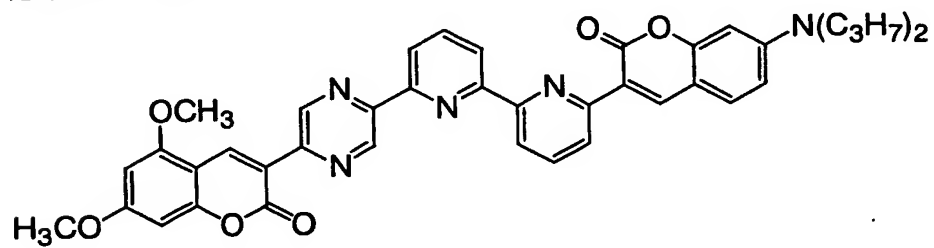
化学式 174 :



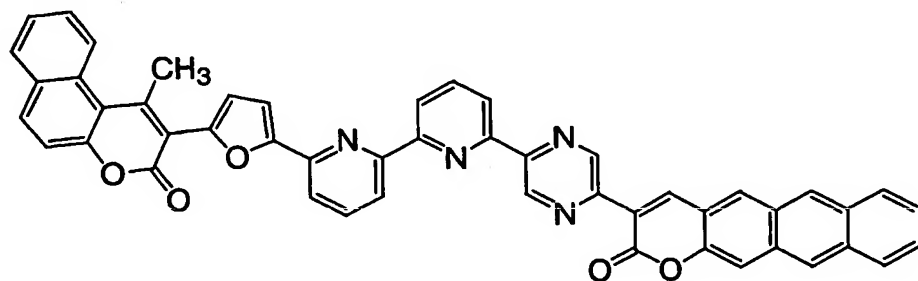
化学式 1 7 5 :



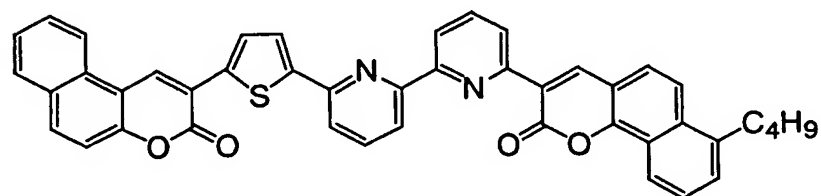
化学式 1 7 6 :



5 化学式 1 7 7 :

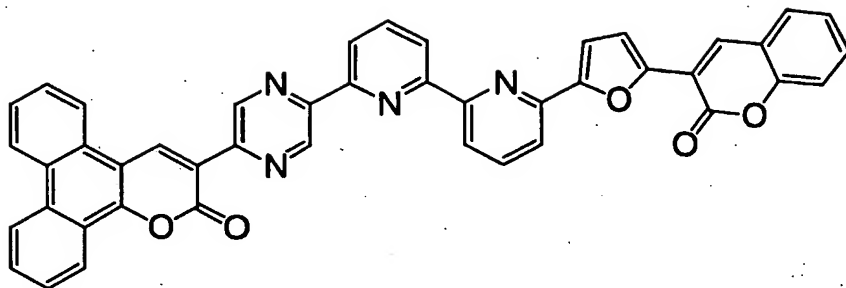


化学式 1 7 8 :

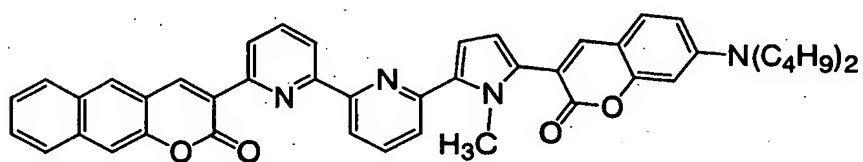




化学式 179 :

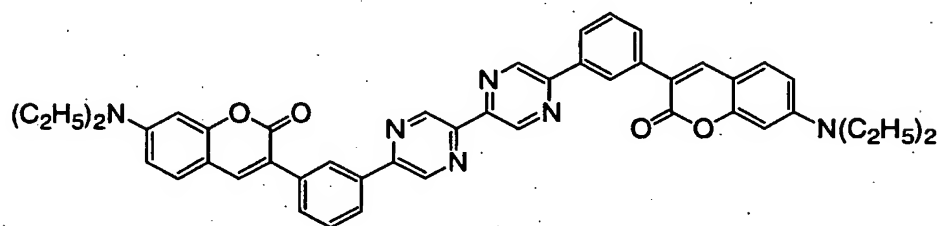


化学式 180 :

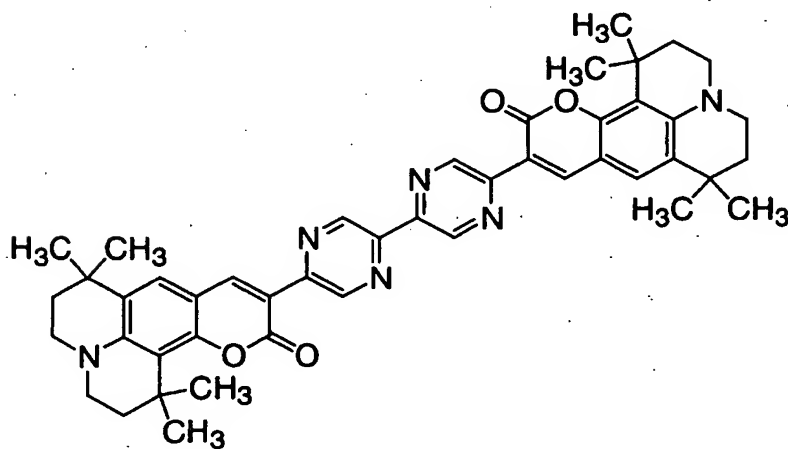


5

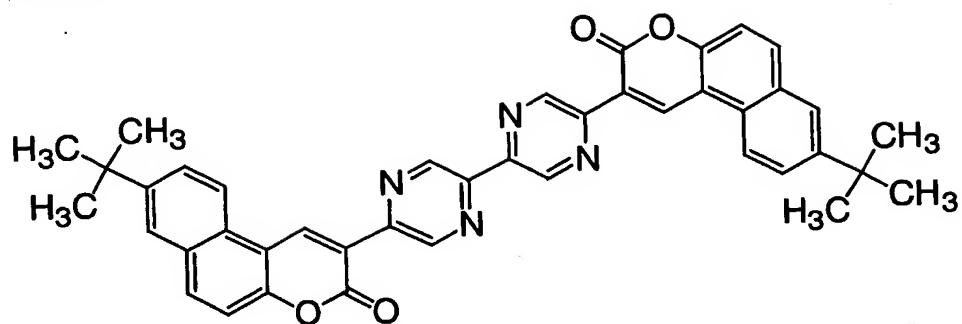
化学式 181 :



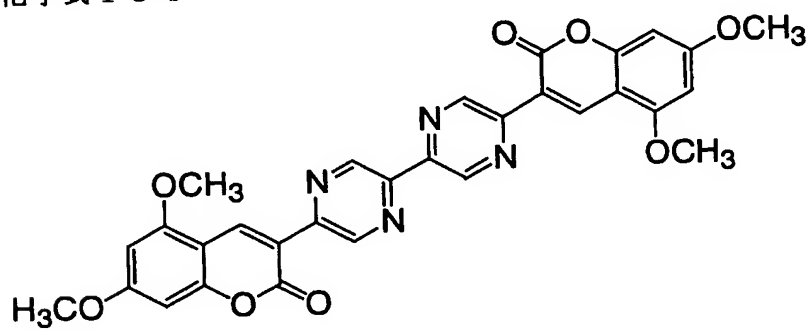
化学式 182 :



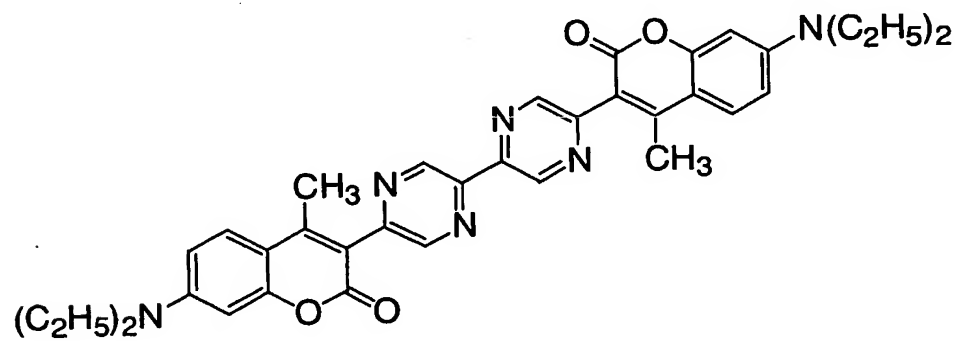
化学式 183 :



化学式 184 :

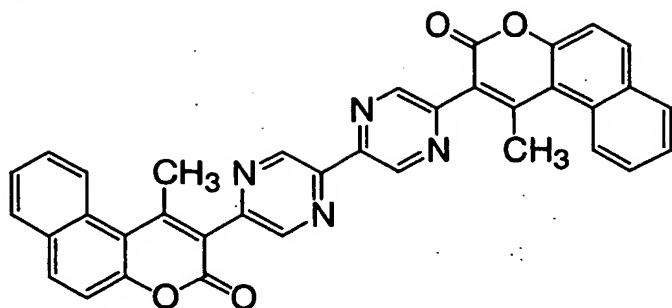


5 化学式 185 :

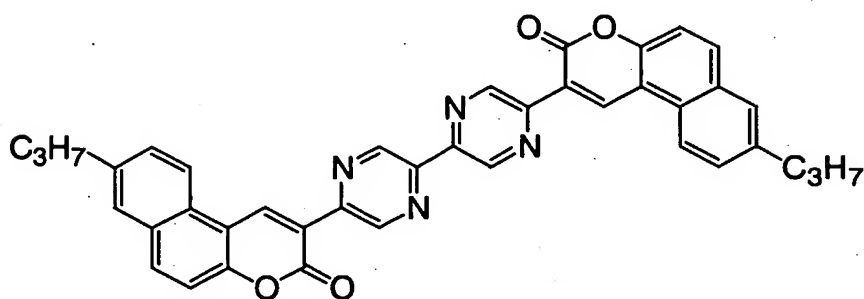


57

化学式 186 :

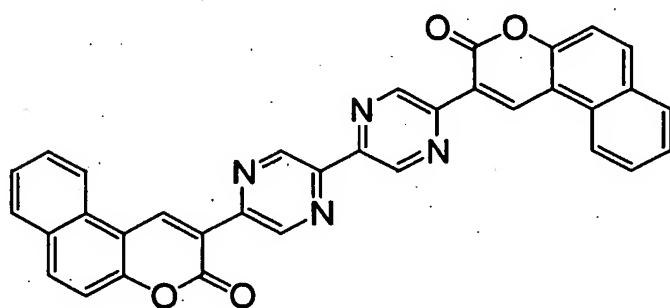


化学式 187 :



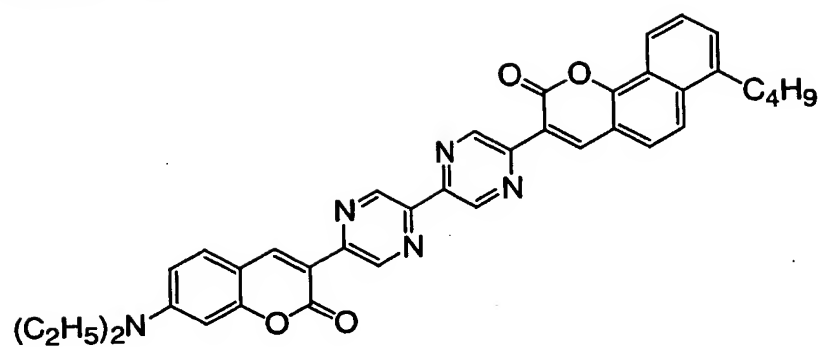
5

化学式 188 :

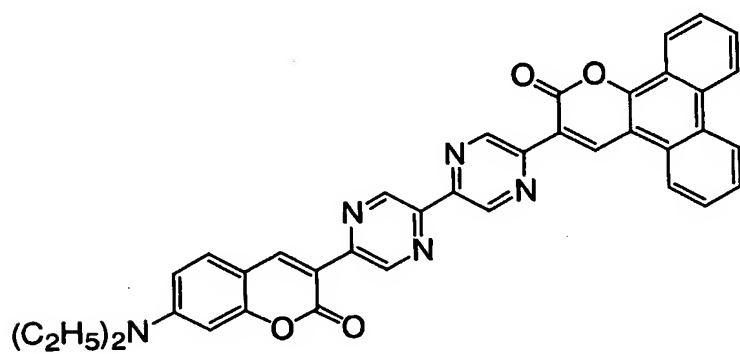


58

化学式 189 :

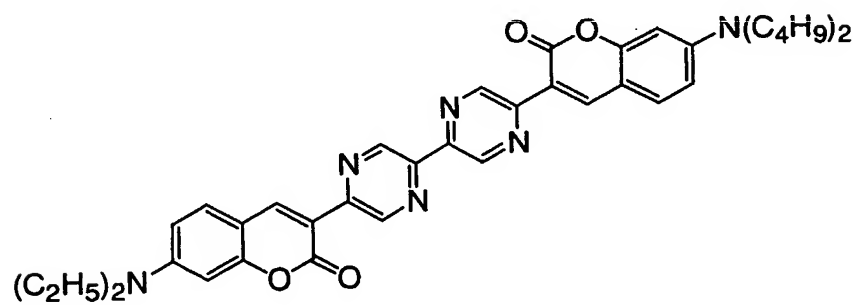


化学式 190 :



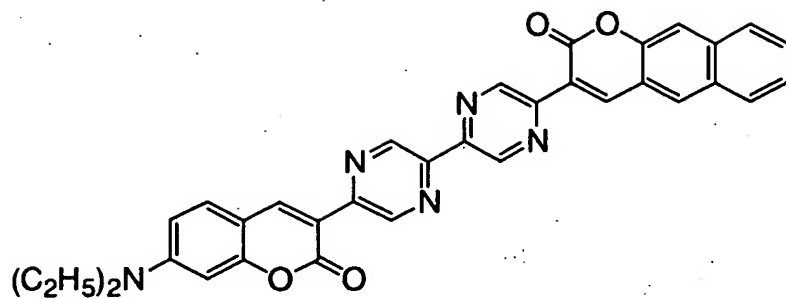
5

化学式 191 :

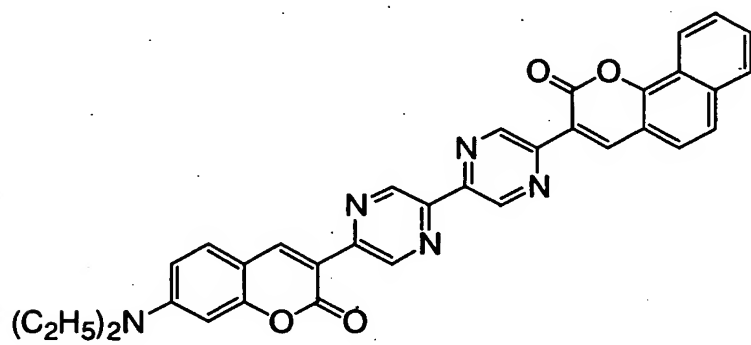


59

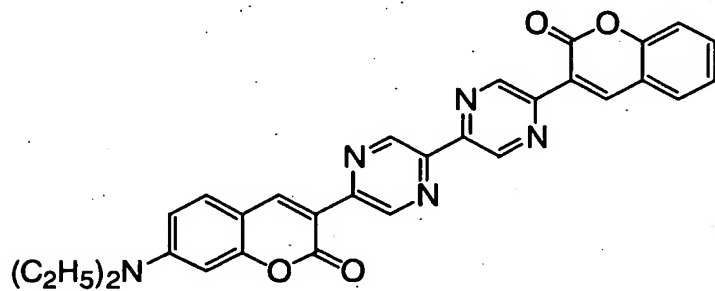
化学式 1 9 2 :



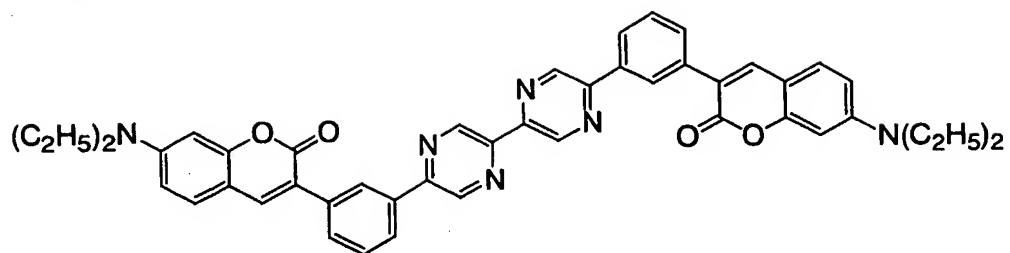
化学式 1 9 3 :



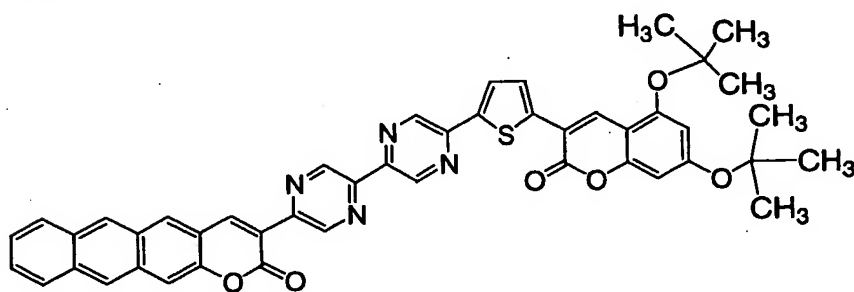
5 化学式 1 9 4 :



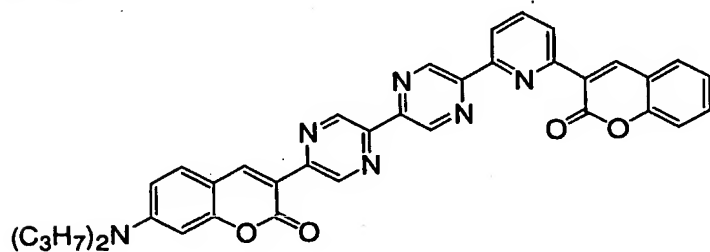
化学式 195 :



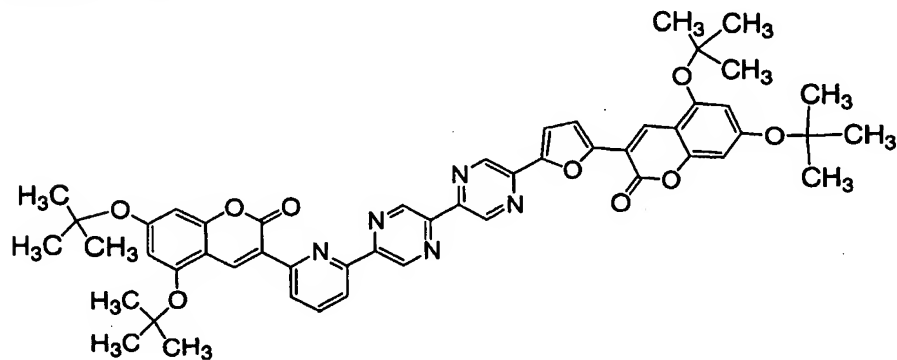
化学式 196 :



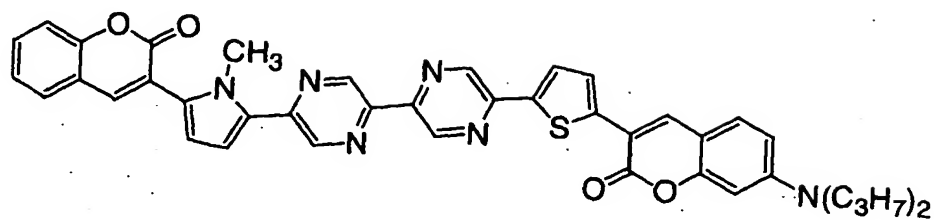
5 化学式 197 :



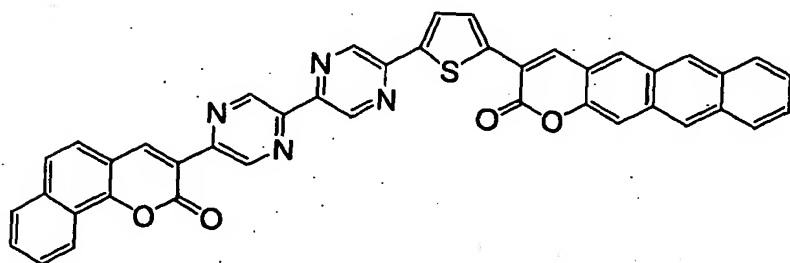
化学式 198 :



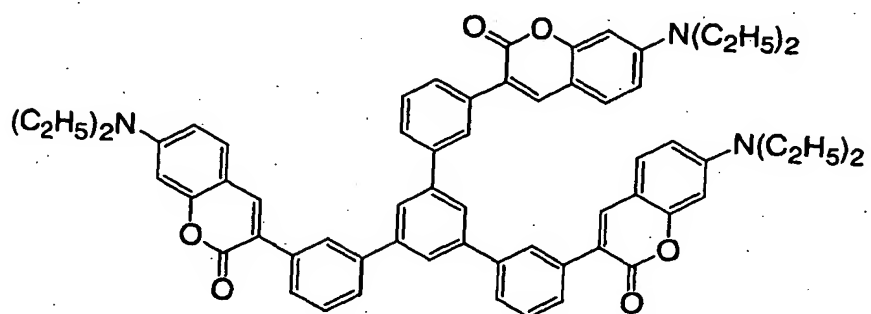
化学式 199 :



化学式 200 :



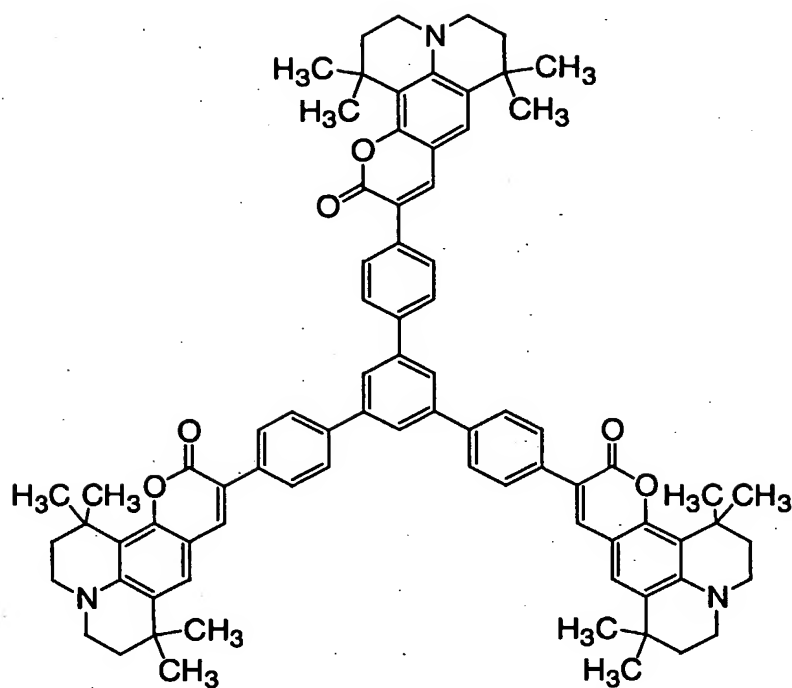
5 化学式 201 :



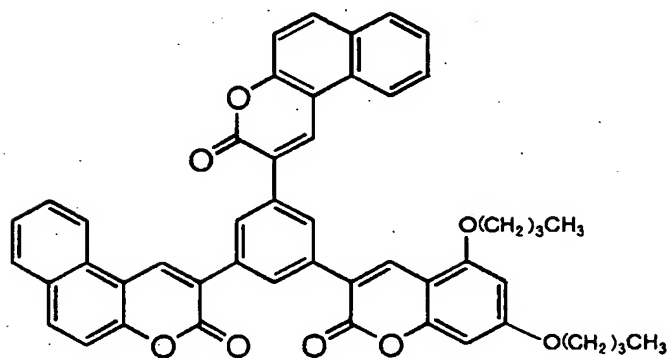




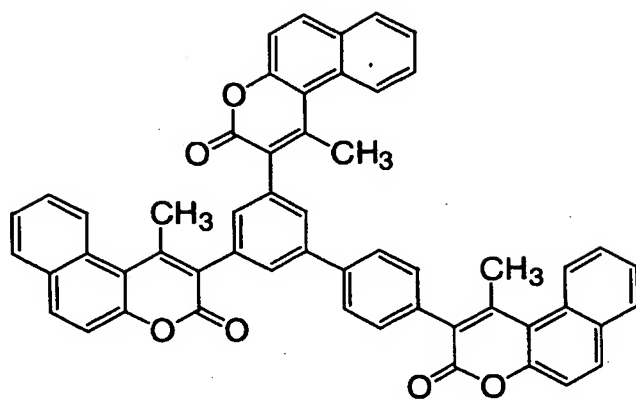
化学式 204 :



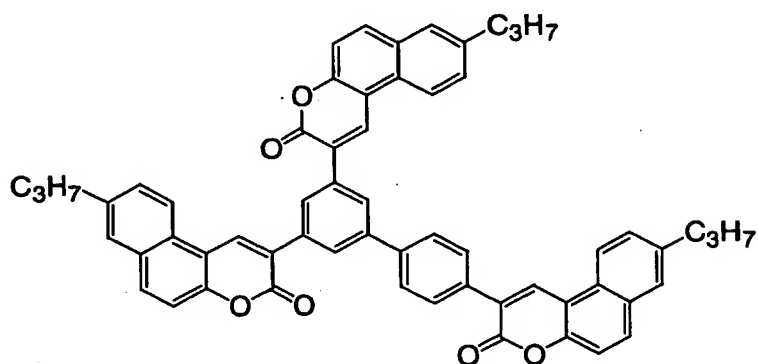
化学式 205 :



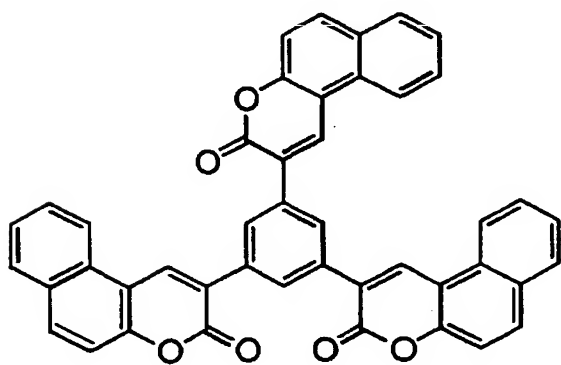
化学式 206 :



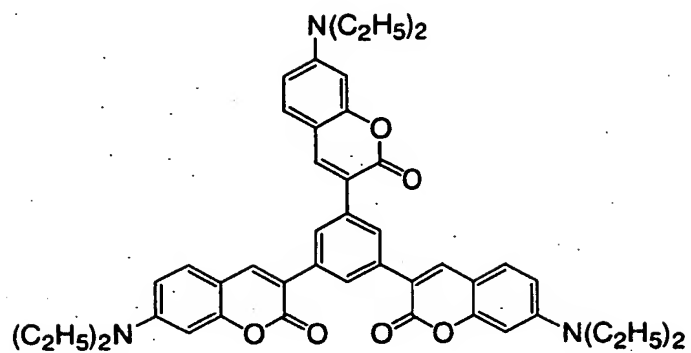
化学式 207 :



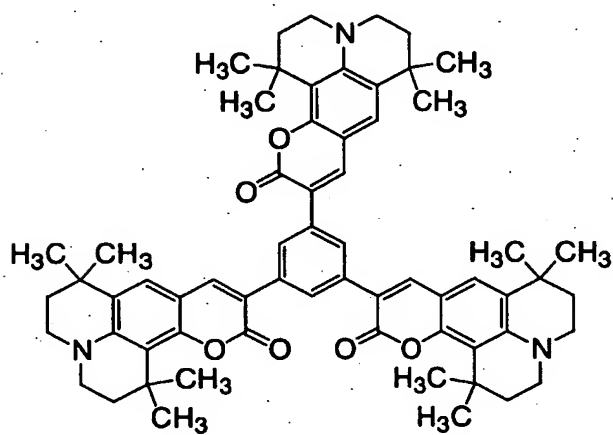
5 化学式 208 :



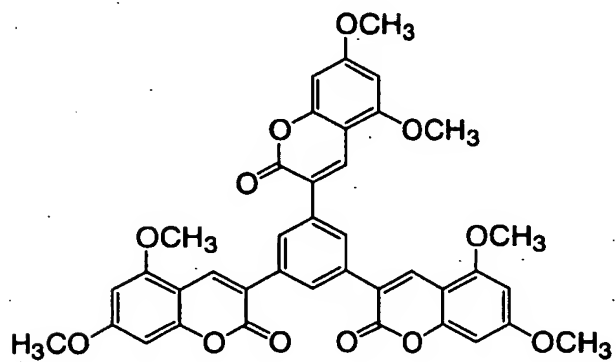
化学式 2 0 9 :



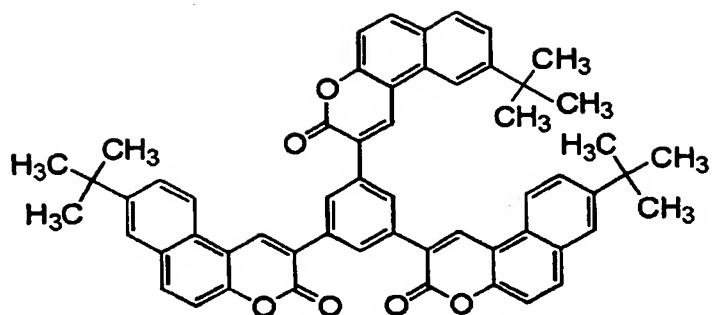
化学式 2 1 0 :



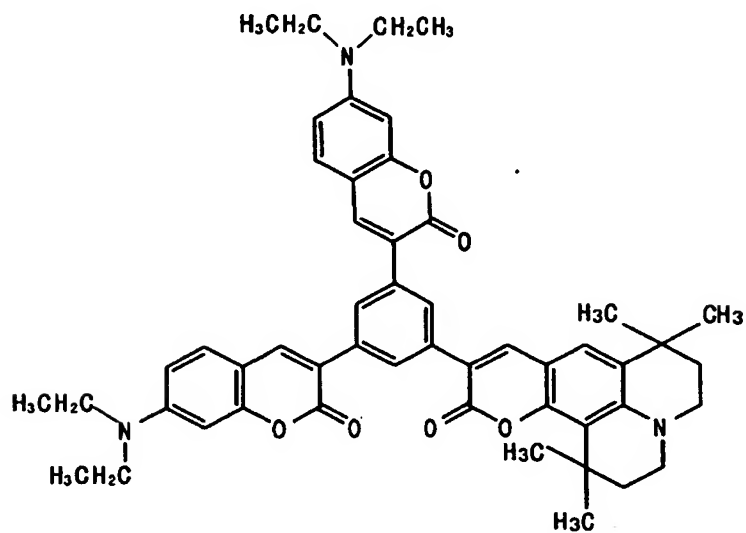
5 化学式 2 1 1 :



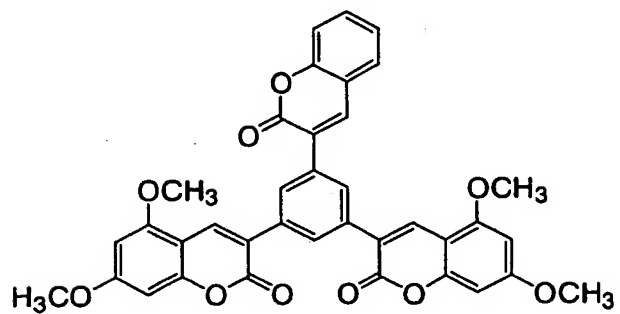
化学式 2 1 2 :



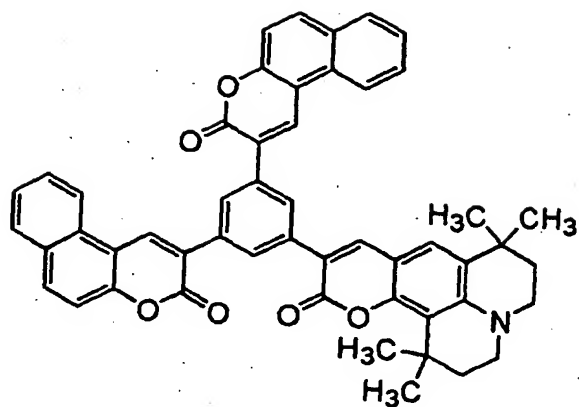
化学式 2 1 3 :



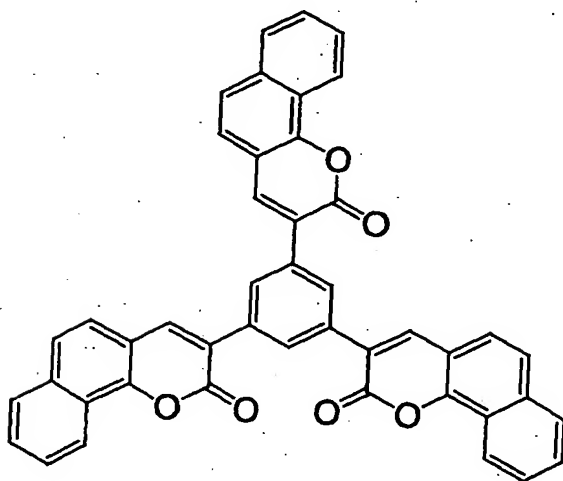
5 化学式 2 1 4 :



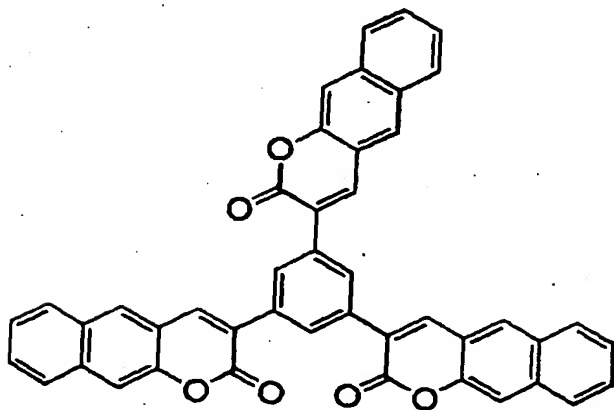
化学式 2 1 5 :



化学式 2 1 6 :

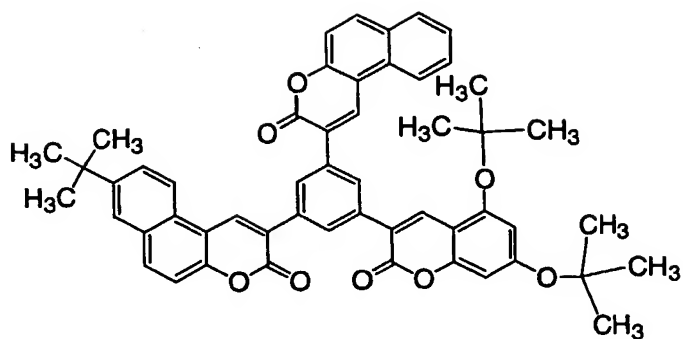


5 化学式 2 1 7 :

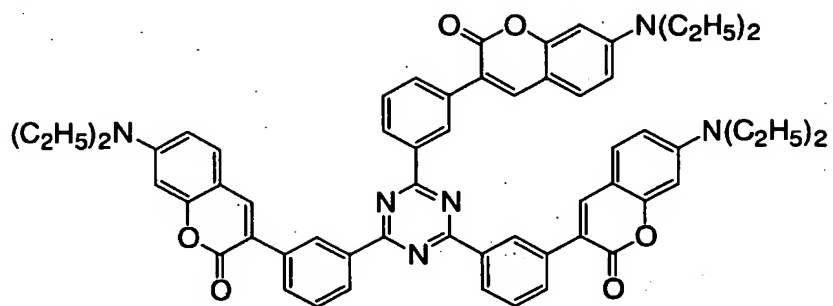


68

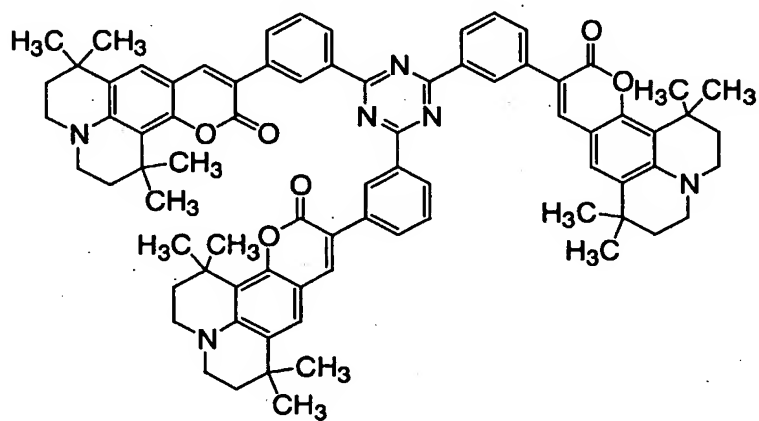
化学式 2 1 8 :



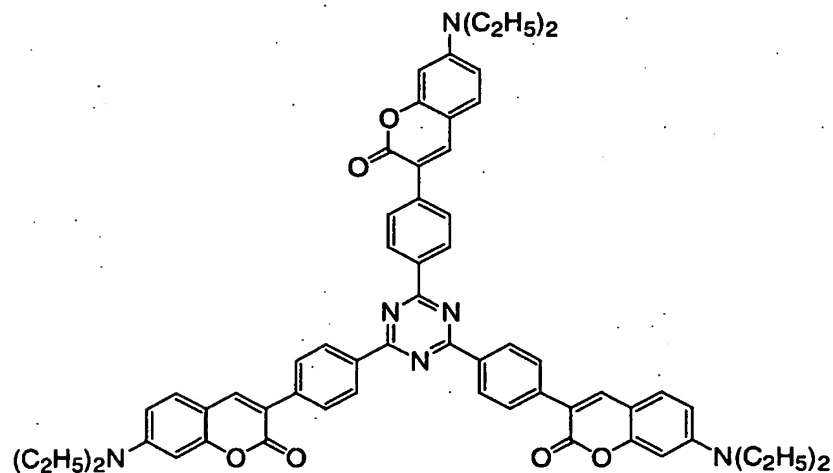
化学式 2 2 1 :



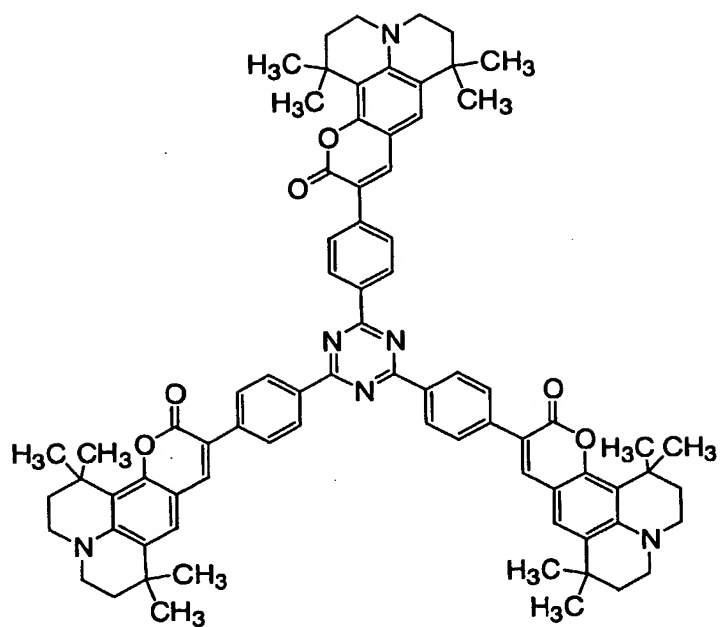
化学式 2 2 2 :



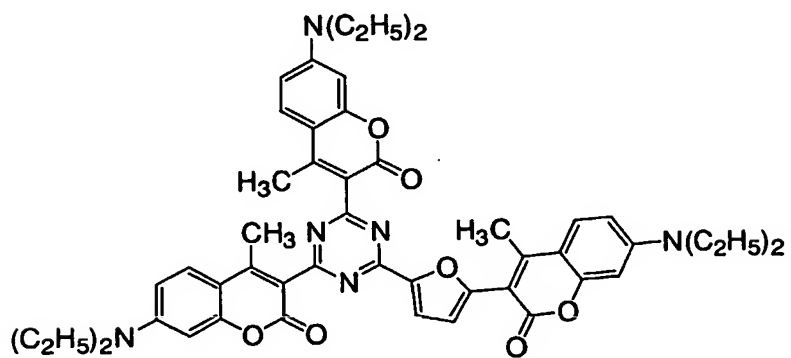
5 化学式 2 2 3 :



化学式 2 2 4 :

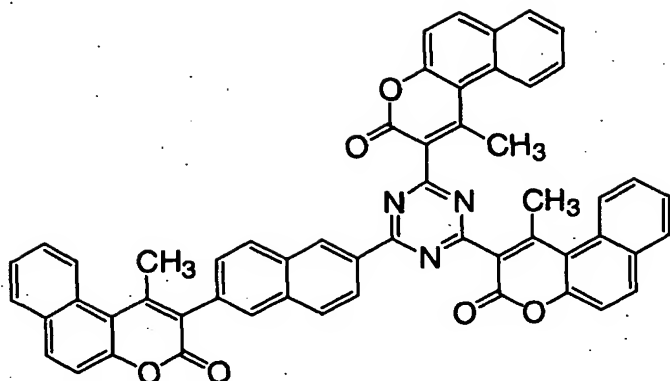


化学式 2 2 5 :

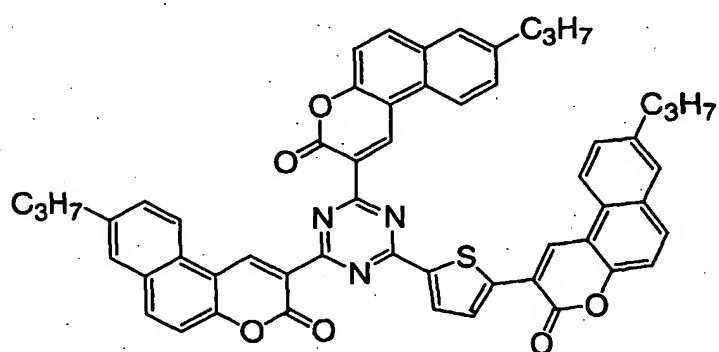




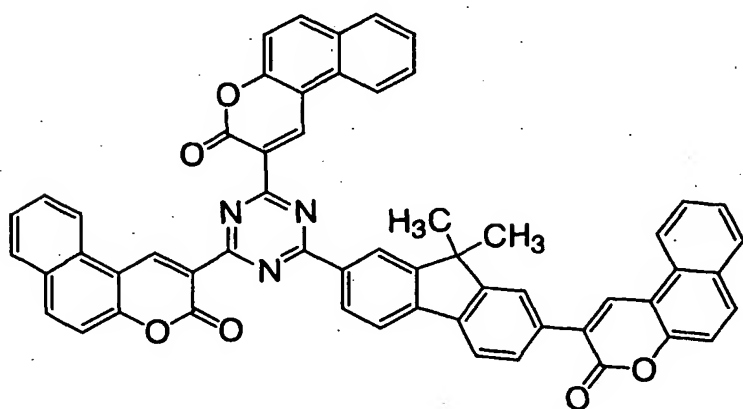
化学式 2 2 6 :



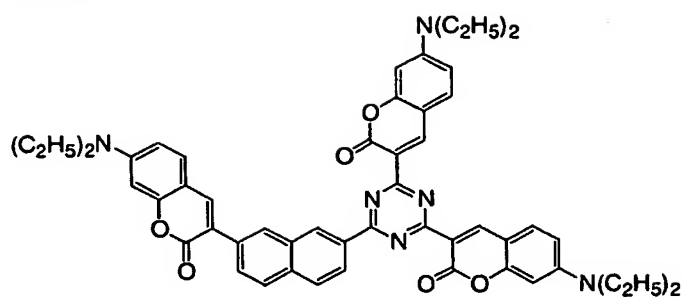
化学式 2 2 7 :



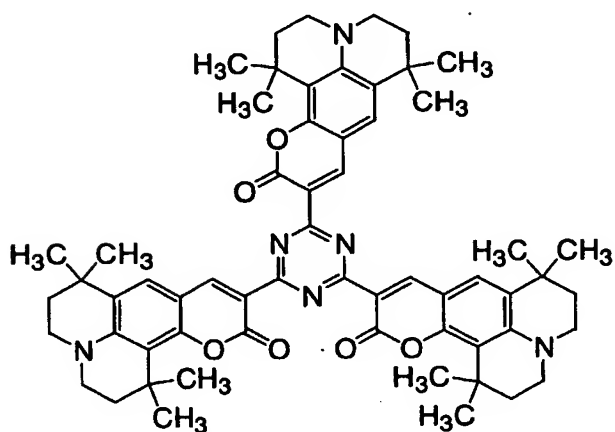
化学式 2 2 8 :



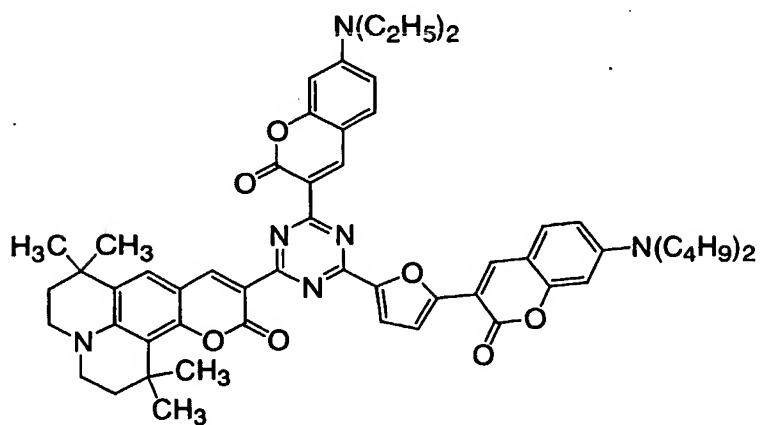
化学式 2 2 9 :



化学式 2 3 0 :

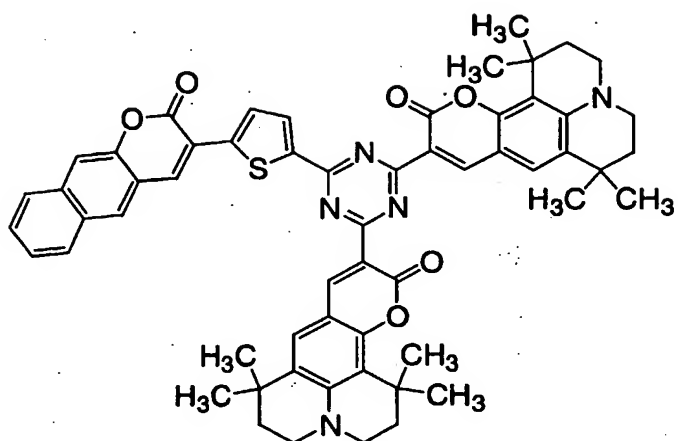


5 化学式 2 3 1 :

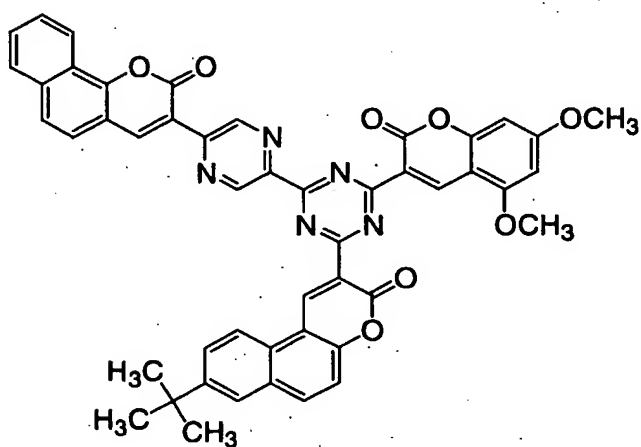


73

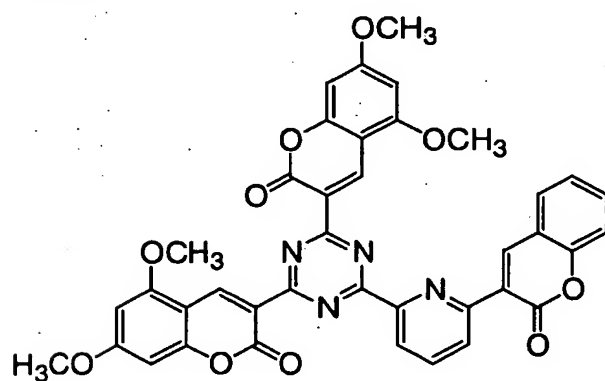
化学式 2 3 2 :



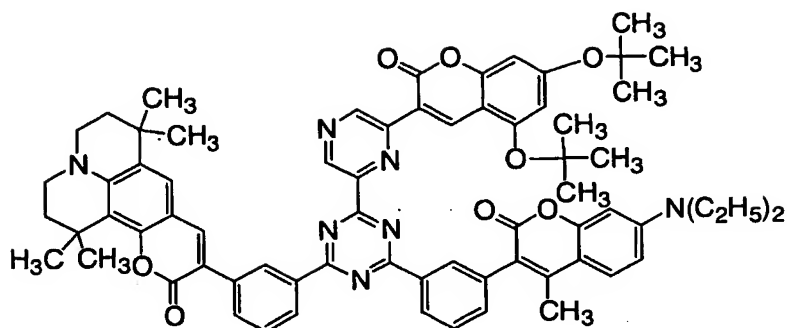
化学式 2 3 3 :



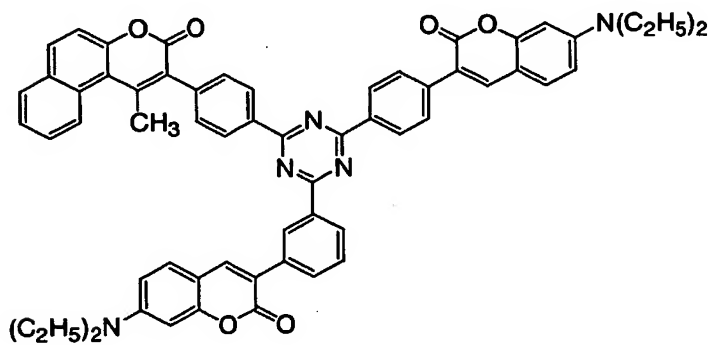
化学式 2 3 4 :



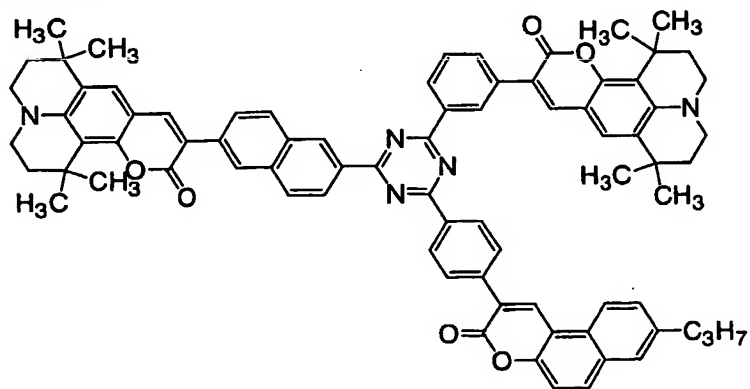
化学式 2 3 5 :



化学式 2 3 6 :

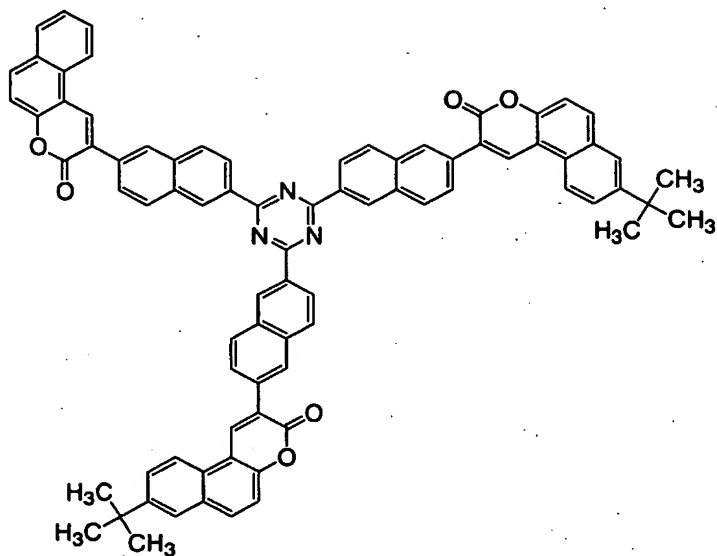


5 化学式 2 3 7 :

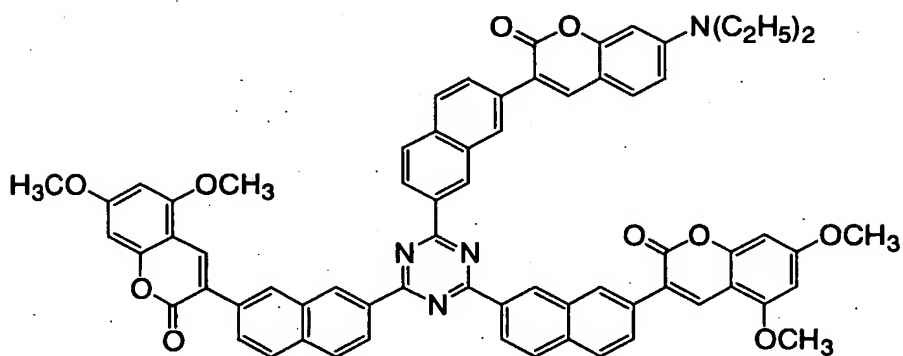


75

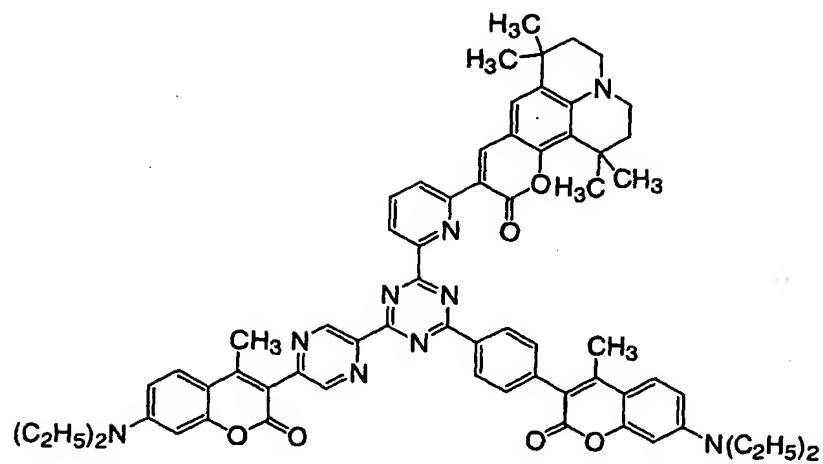
化学式 2 3 8 :



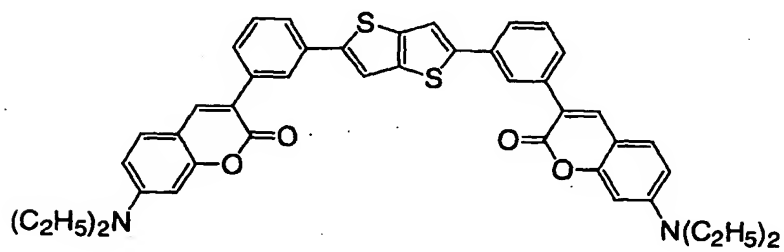
化学式 2 3 9 :



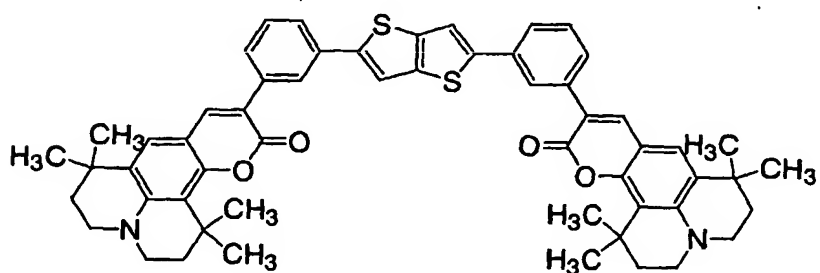
化学式 2 4 0 :



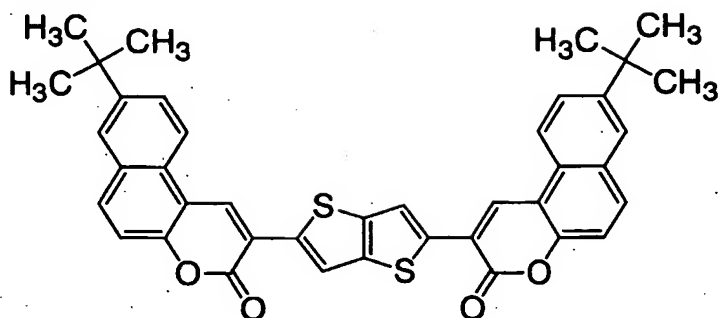
化学式 2 4 1 :



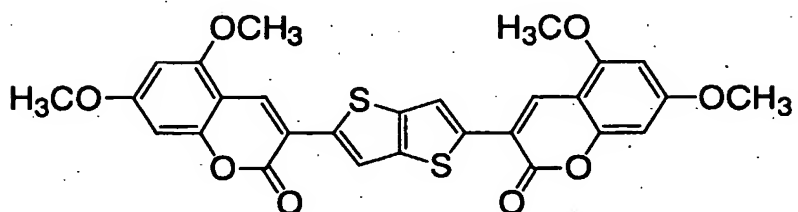
5 化学式 2 4 2 :



化学式 2 4 3 :

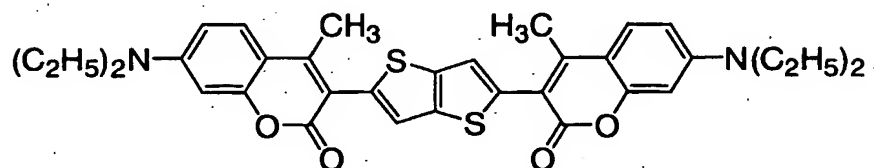


化学式 2 4 4 :

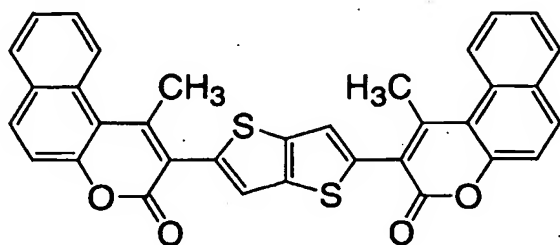


5

化学式 2 4 5 :

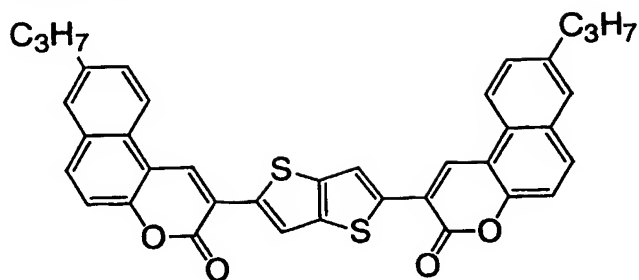


化学式 2 4 6 :

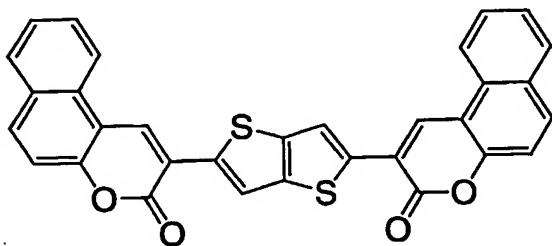


78

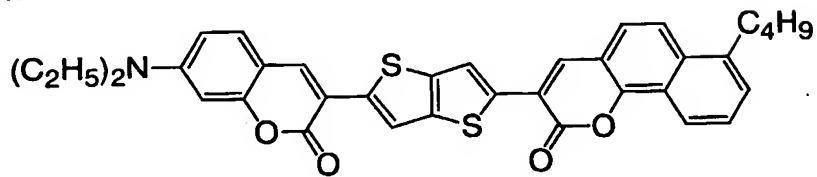
化学式 2 4 7 :



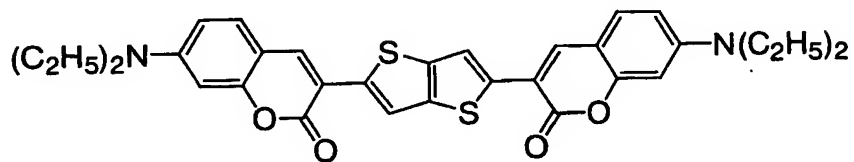
化学式 2 4 8 :



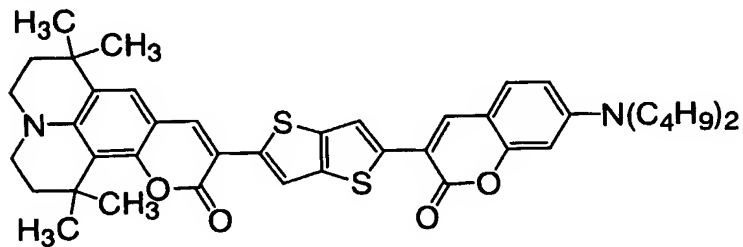
5 化学式 2 4 9 :



化学式 2 5 0 :

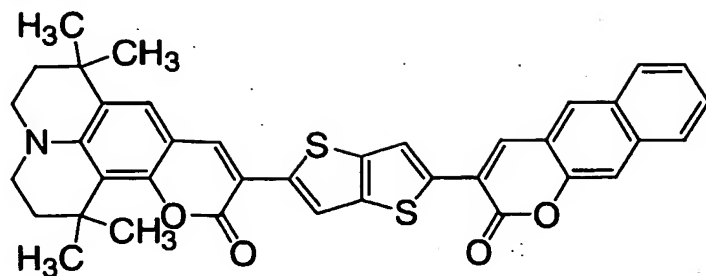


化学式 2 5 1 :

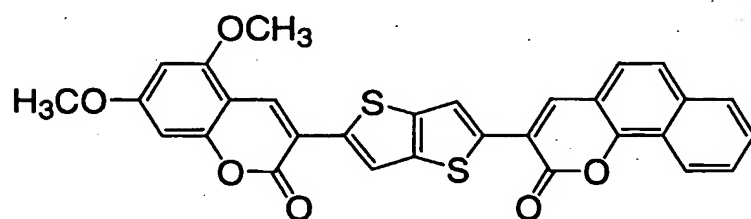




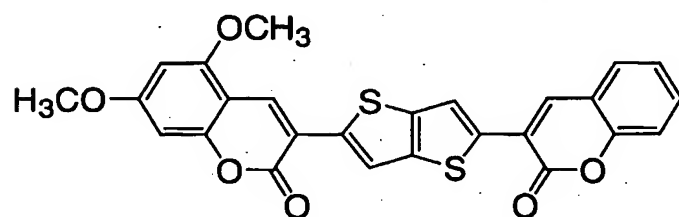
化学式 2 5 2 :



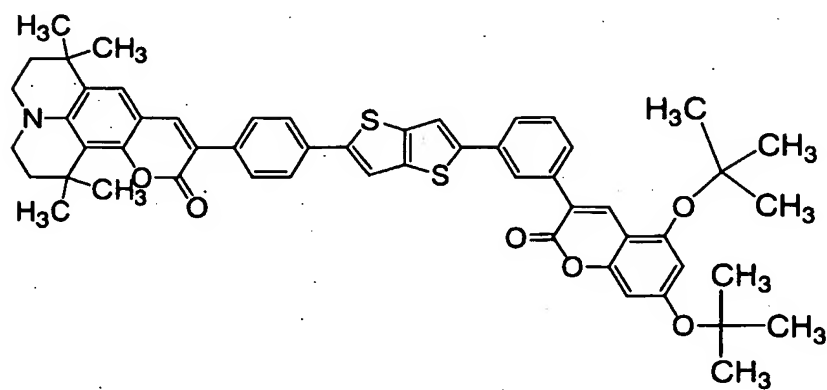
化学式 2 5 3 :



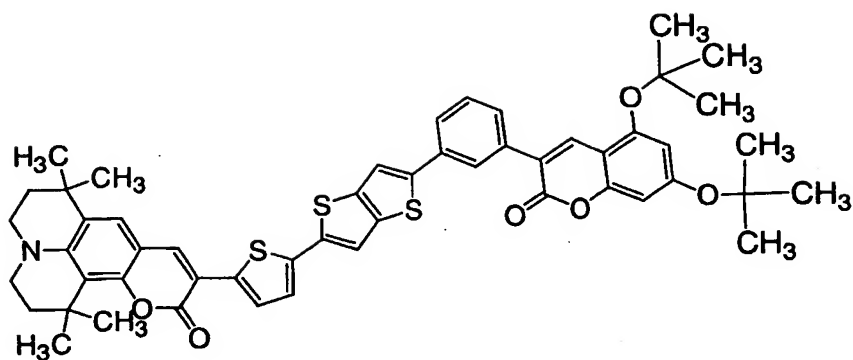
5 化学式 2 5 4 :



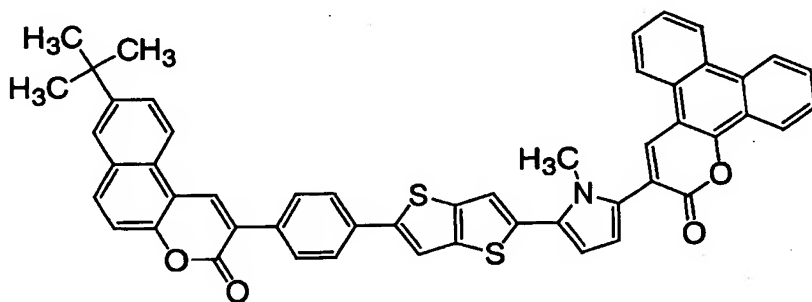
化学式 2 5 5 :



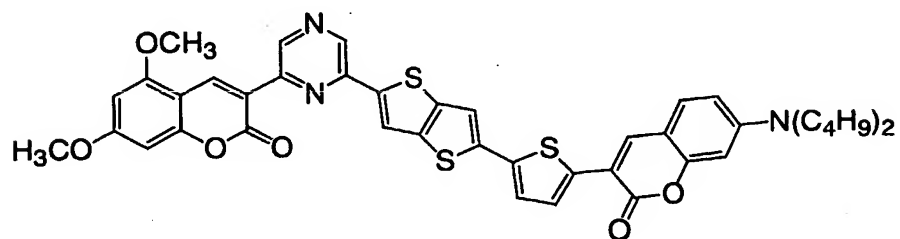
化学式 2 5 6 :



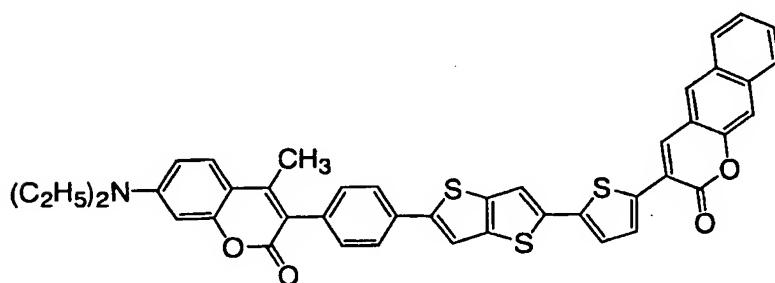
化学式 2 5 7 :



5 化学式 2 5 8 :

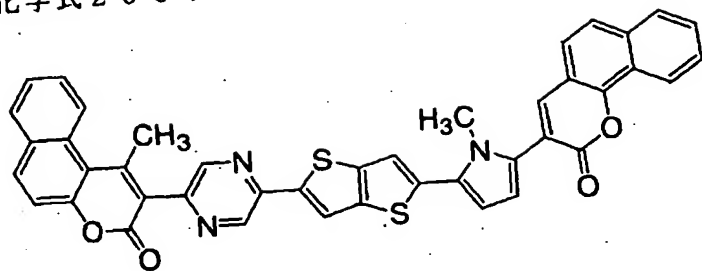


化学式 2 5 9 :

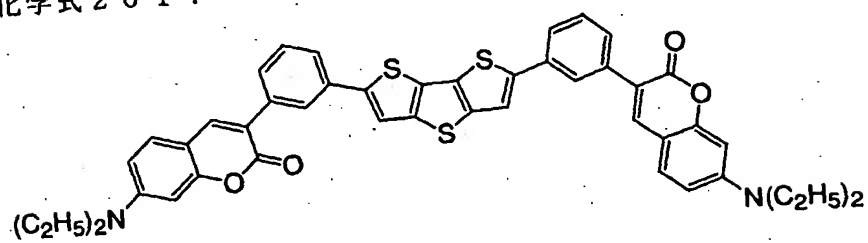


81

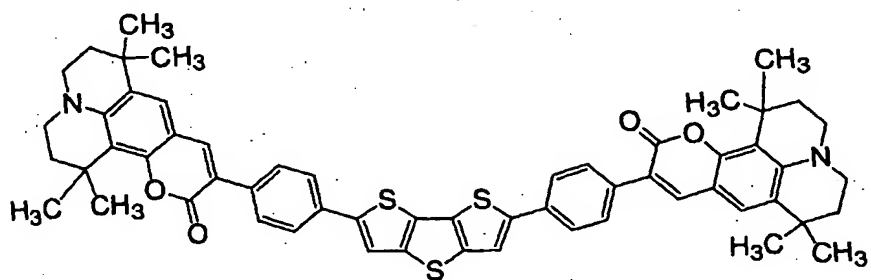
化学式 260 :



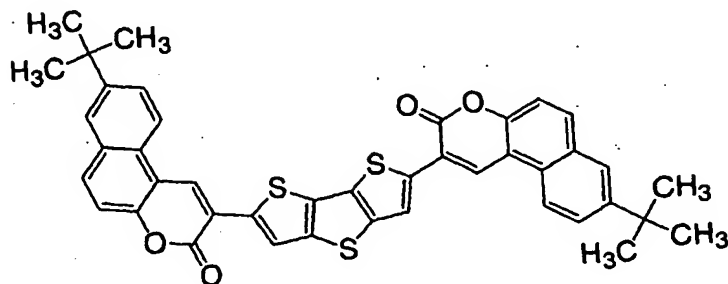
化学式 261 :



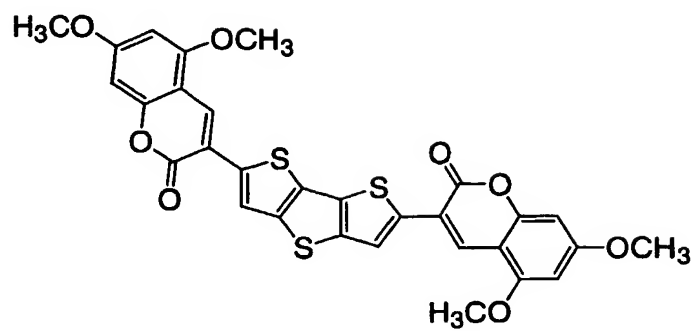
5 化学式 262 :



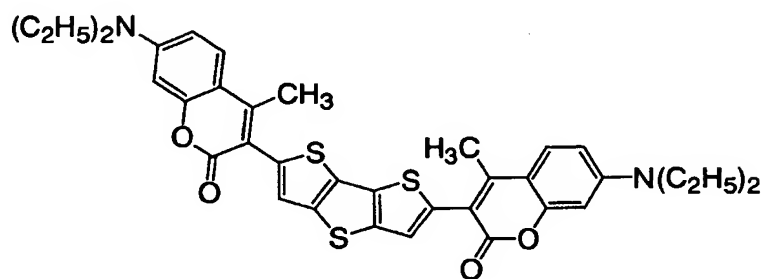
化学式 263 :



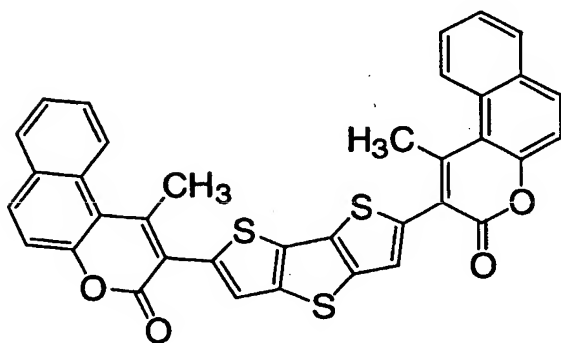
化学式 2 6 4 :



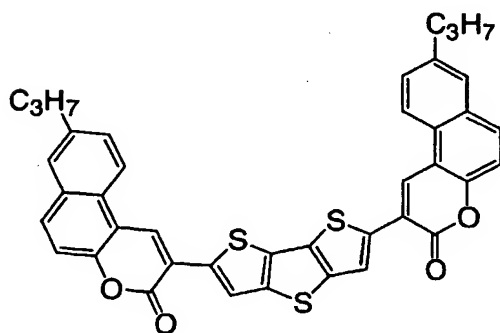
化学式 2 6 5 :



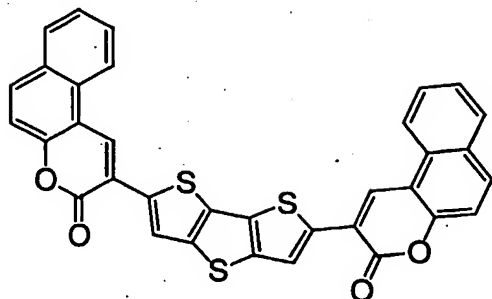
化学式 2 6 6 :



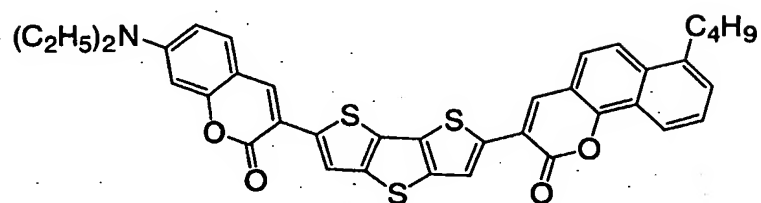
5 化学式 2 6 7 :



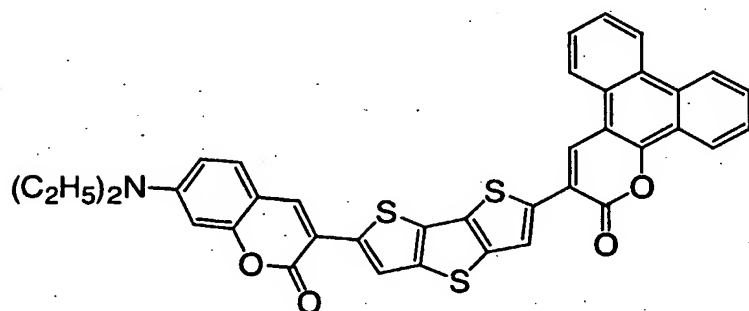
化学式 2 6 8 :



化学式 2 6 9 :

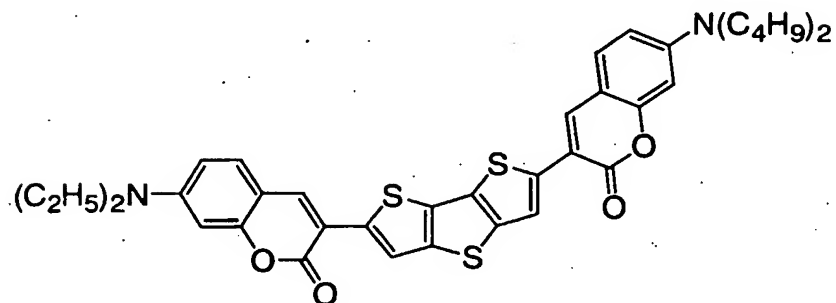


化学式 2 7 0 :

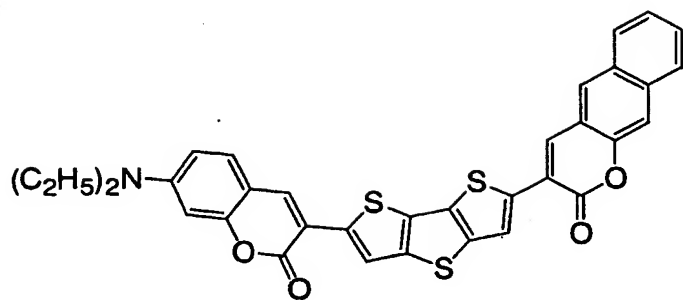


5

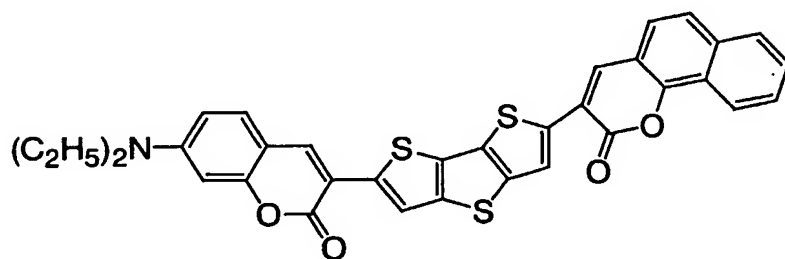
化学式 2 7 1 :



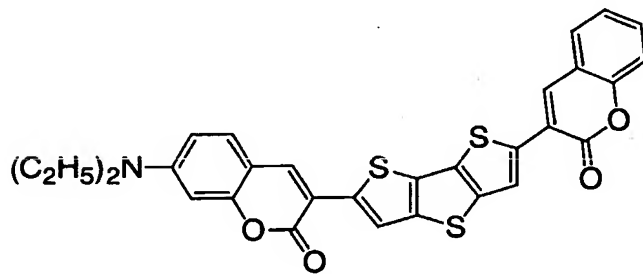
化学式 2 7 2 :



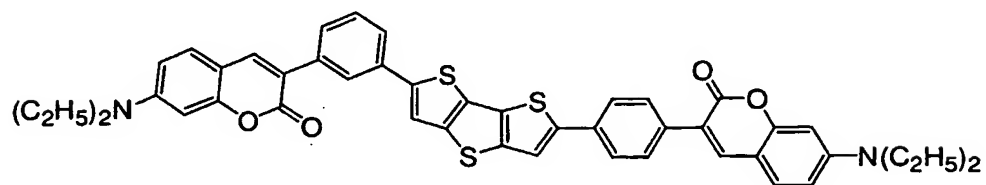
化学式 2 7 3 :



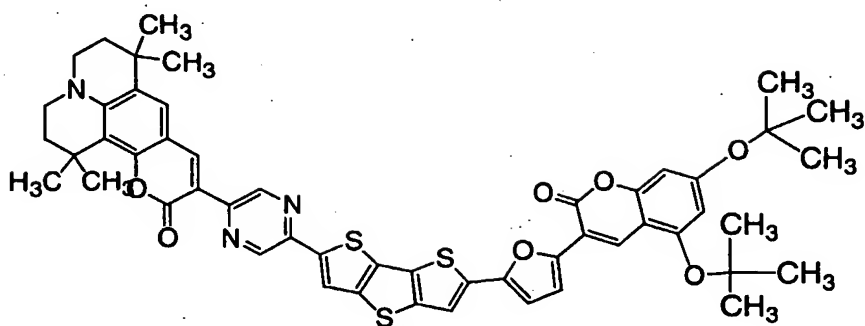
5 化学式 2 7 4 :



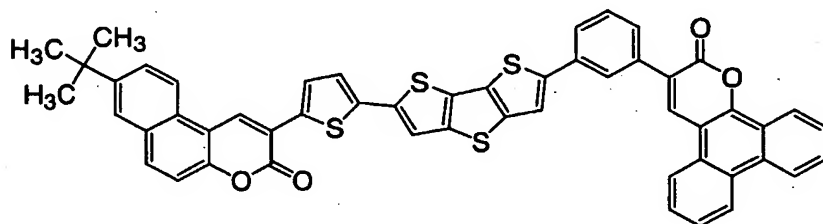
化学式 2 7 5 :



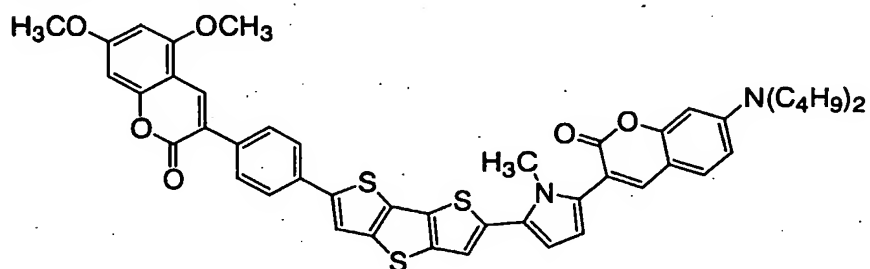
化学式 276 :



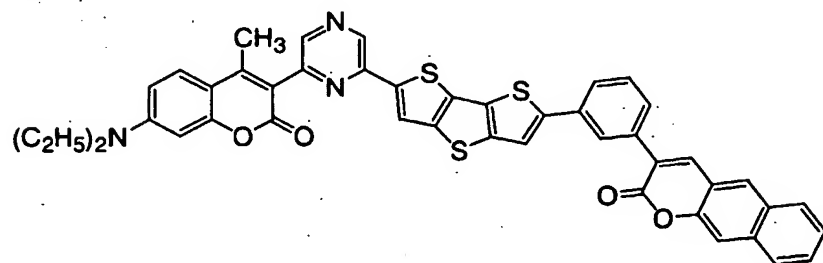
化学式 277 :



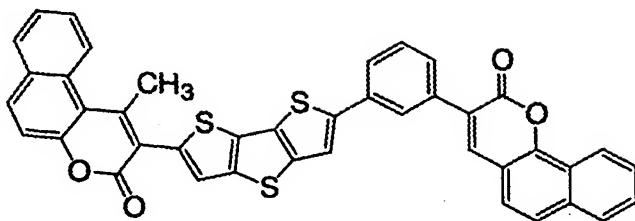
5 化学式 278 :



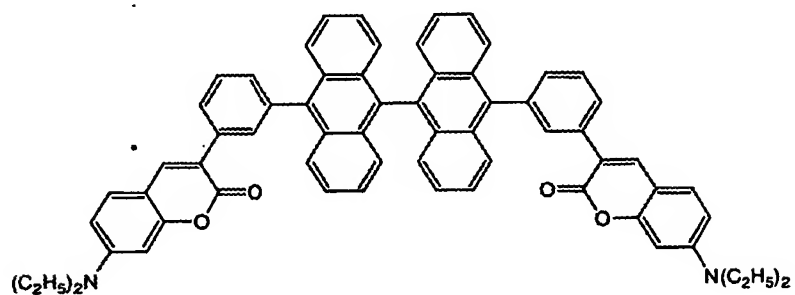
化学式 279 :



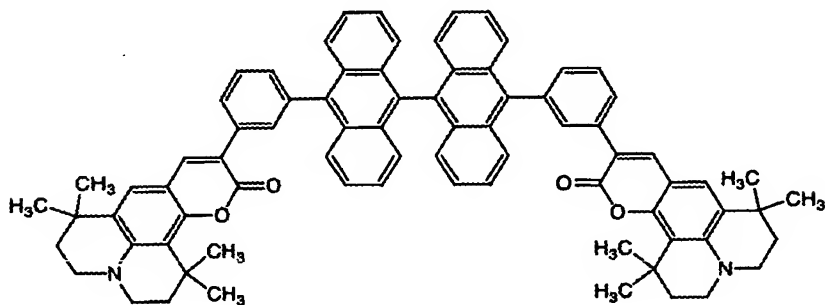
化学式 280 :



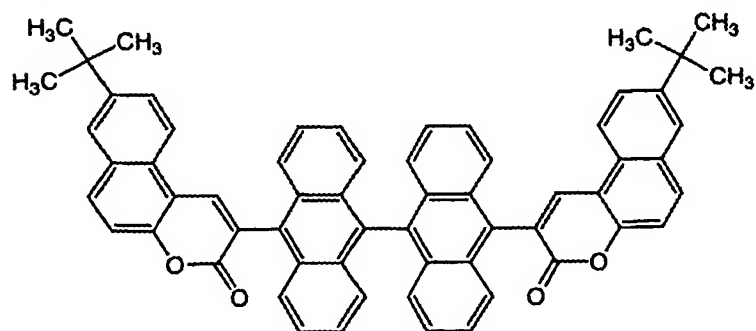
化学式 281 :



5 化学式 282 :



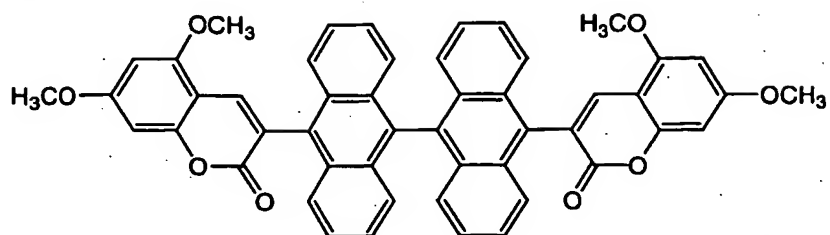
化学式 283 :



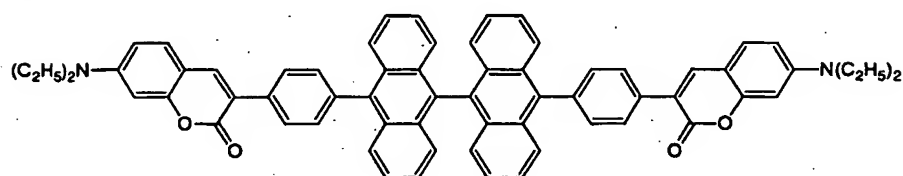


87

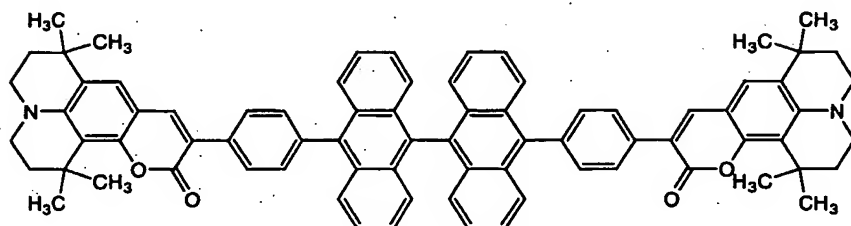
化学式 284 :



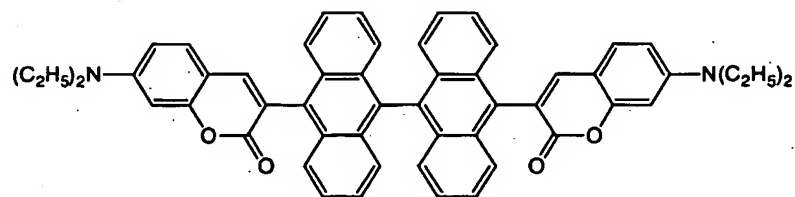
化学式 285 :



5 化学式 286 :

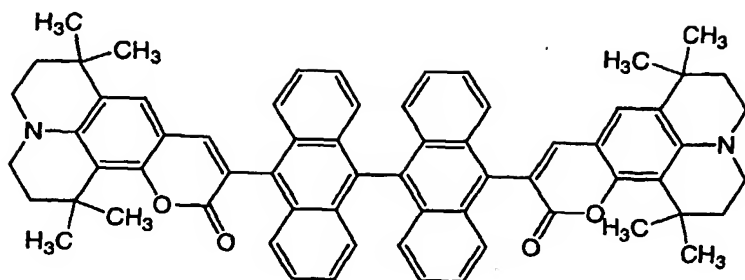


化学式 287 :

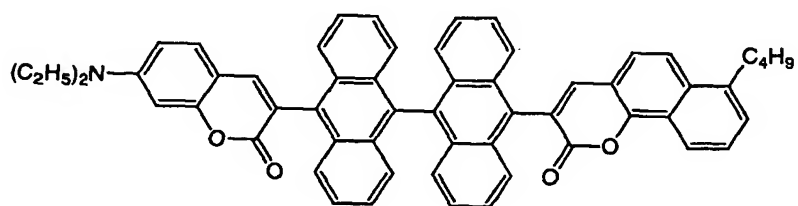


88

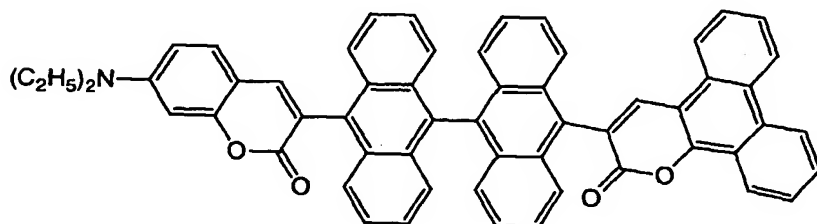
化学式 2 8 8 :



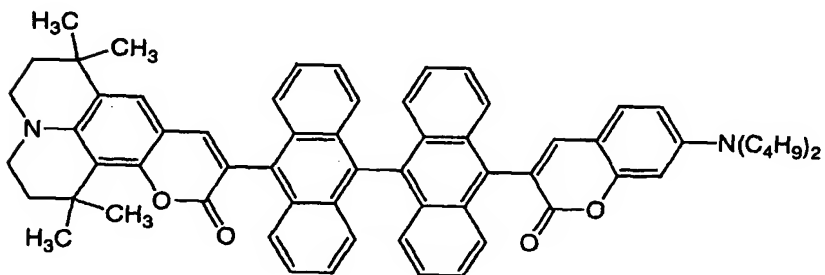
化学式 2 8 9 :



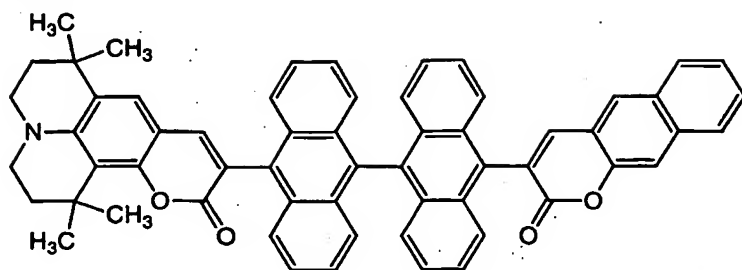
5 化学式 2 9 0 :



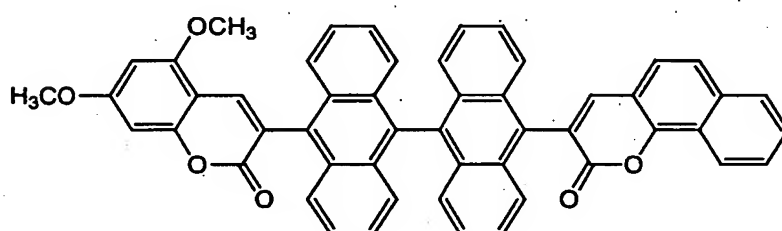
化学式 2 9 1 :



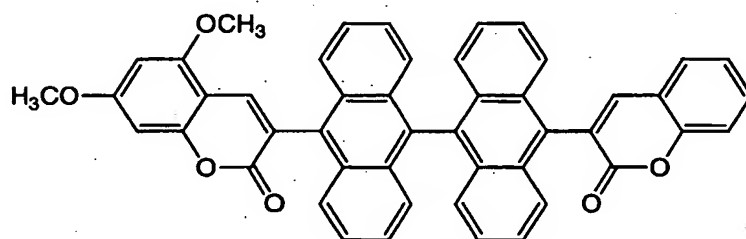
化学式 2 9 2 :



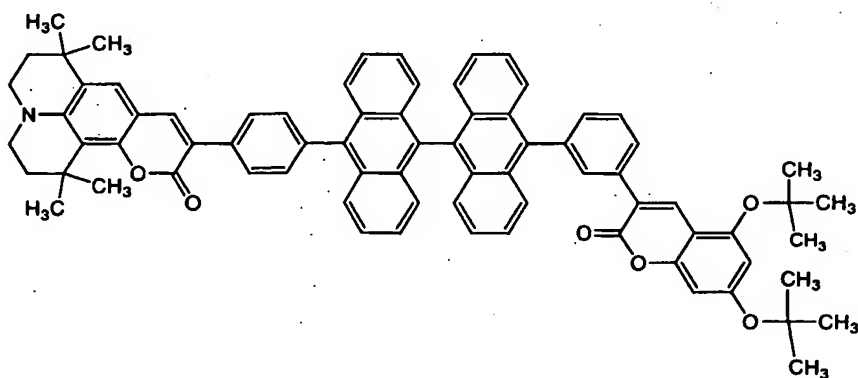
化学式 2 9 3 :



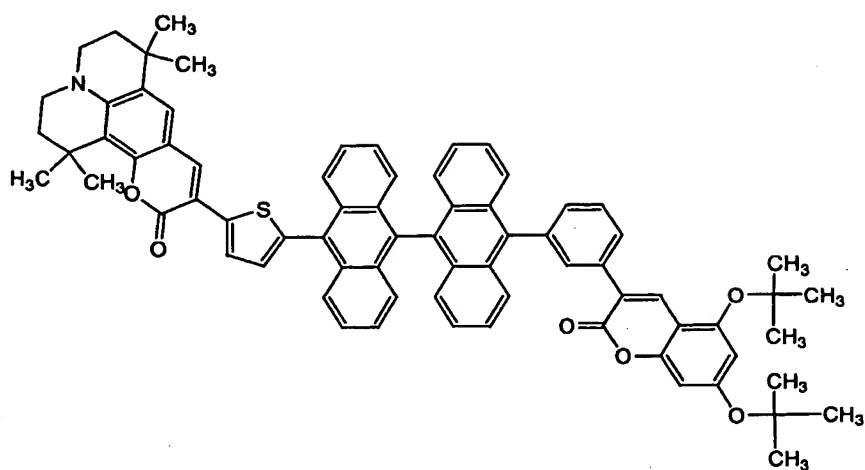
5 化学式 2 9 4 :



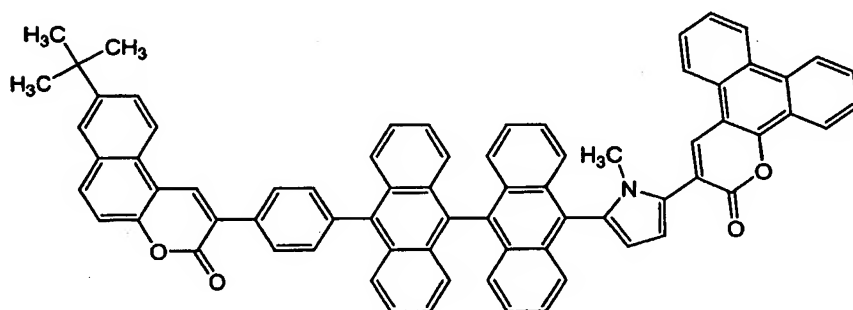
化学式 2 9 5 :



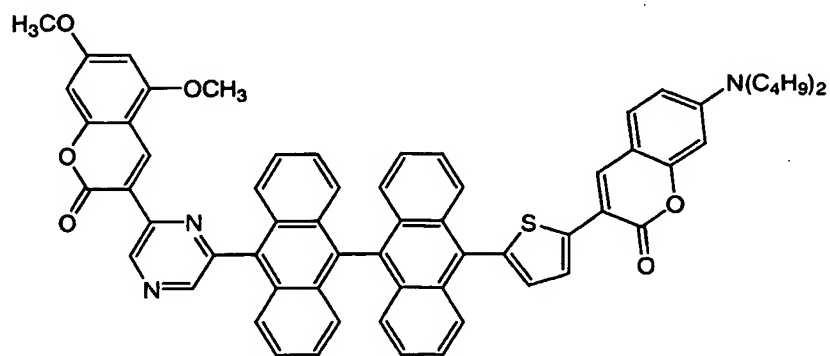
化学式 296 :



化学式 297 :

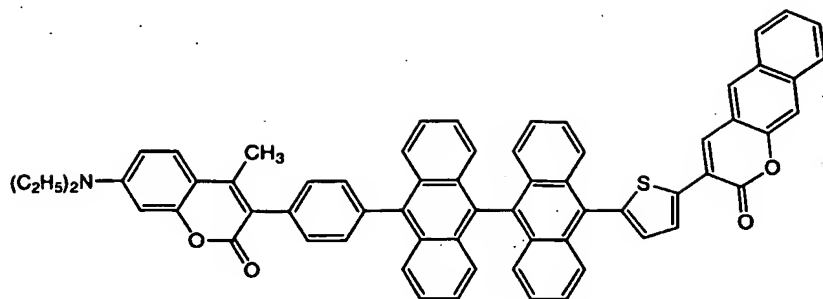


5 化学式 298 :

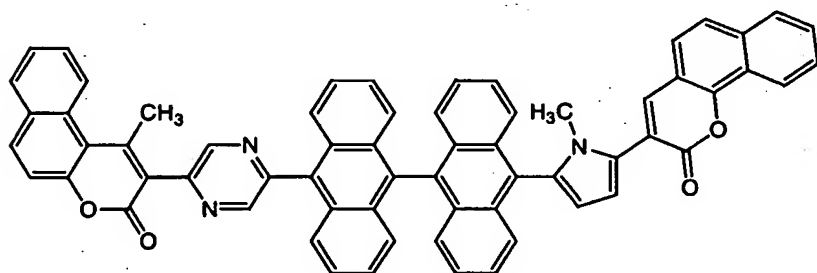


91

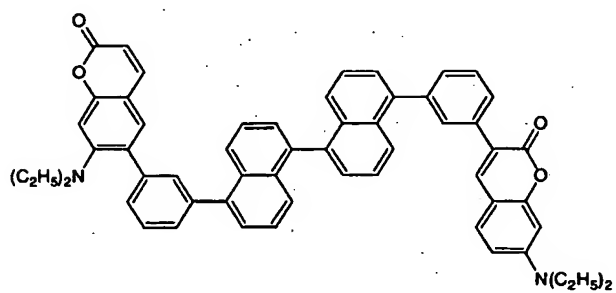
化学式 299 :



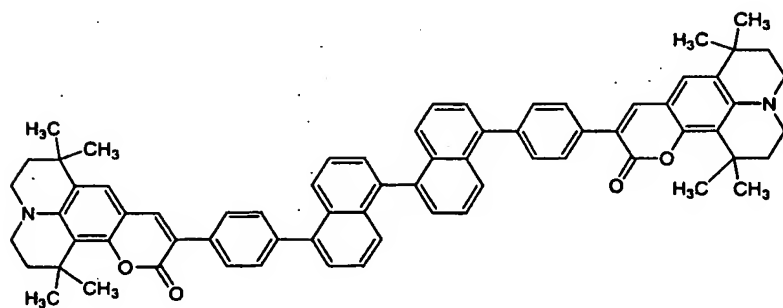
化学式 300 :



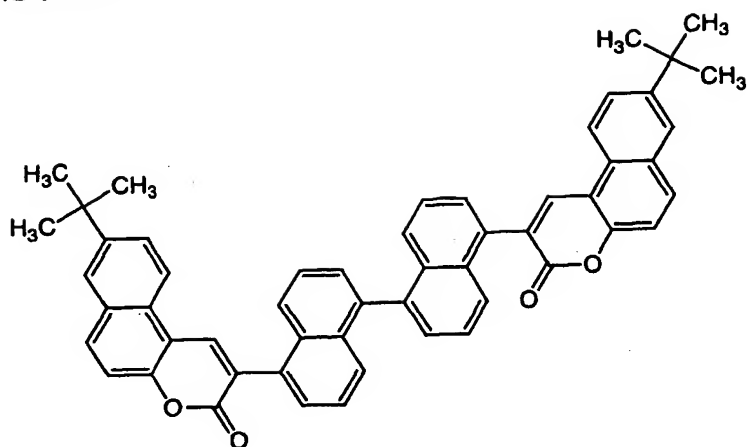
5 化学式 301 :



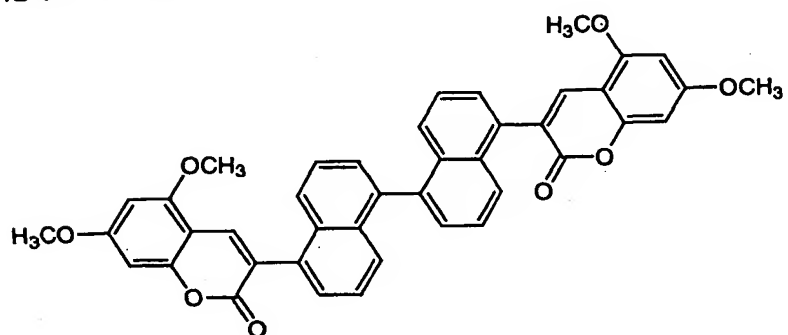
化学式 302 :



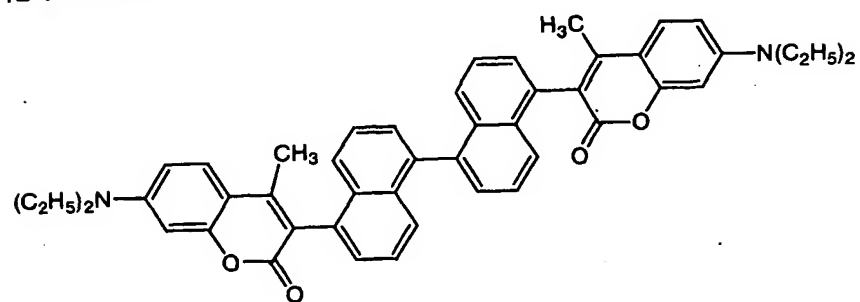
化学式 303 :



化学式 304 :

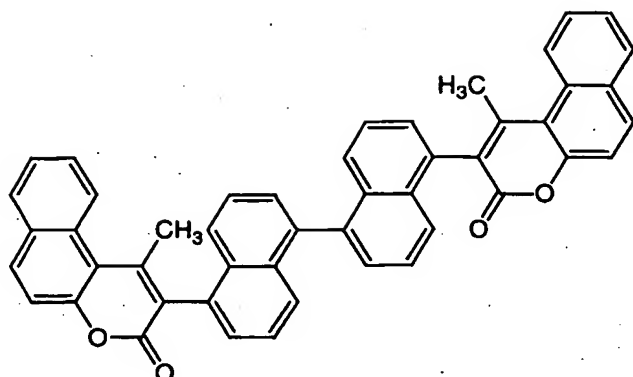


5 化学式 305 :

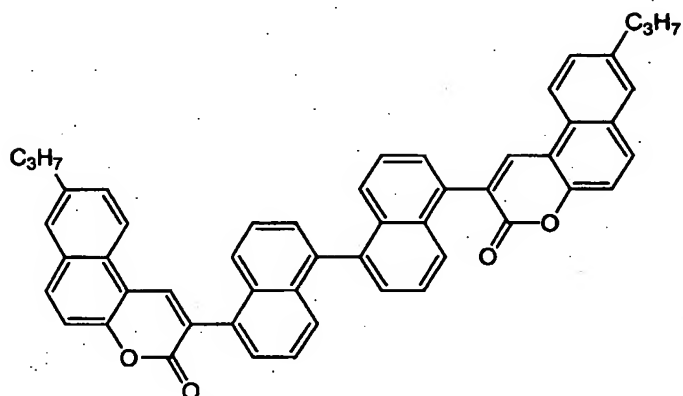


93

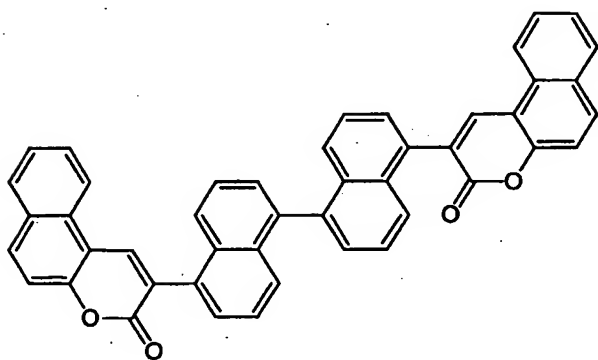
化学式 3 0 6 :



化学式 3 0 7 :

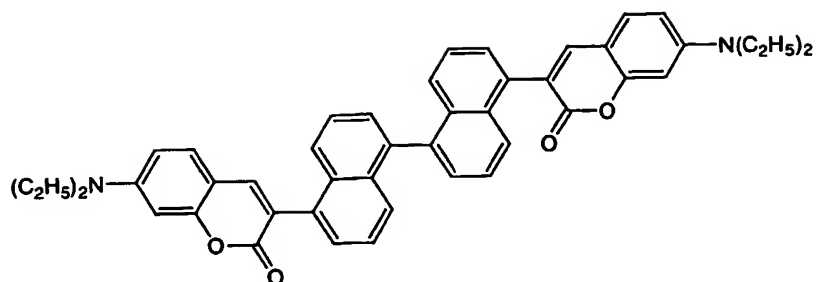


5 化学式 3 0 8 :

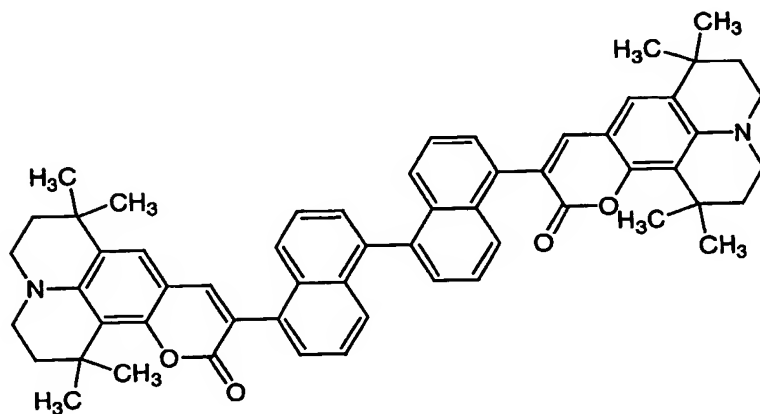


94

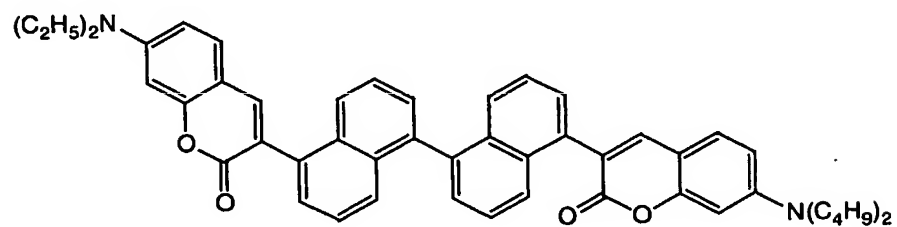
化学式 3 0 9 :



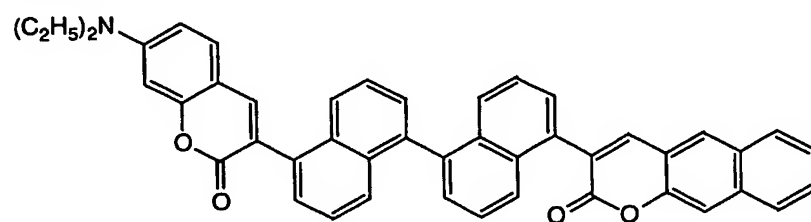
化学式 3 1 0 :



5 化学式 3 1 1 :

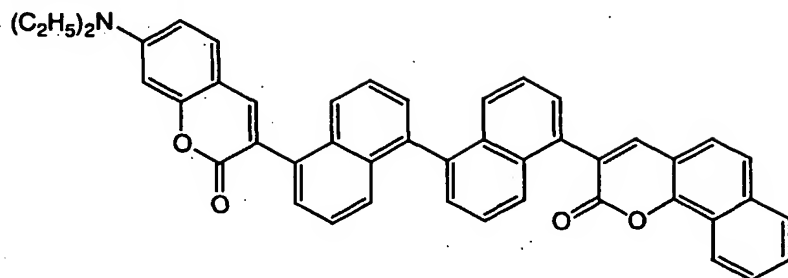


化学式 3 1 2 :

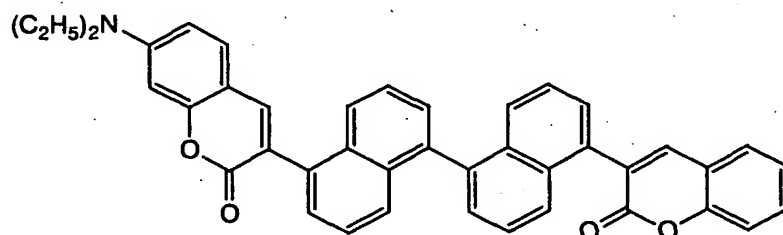




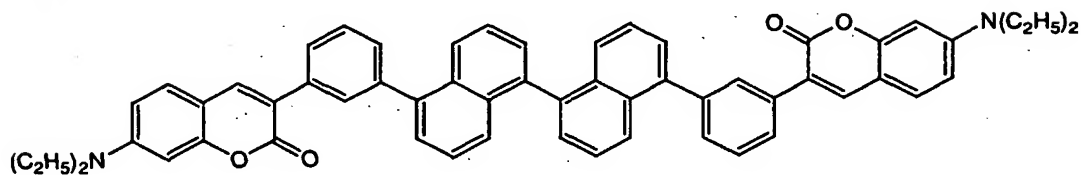
化学式 3 1 3 :



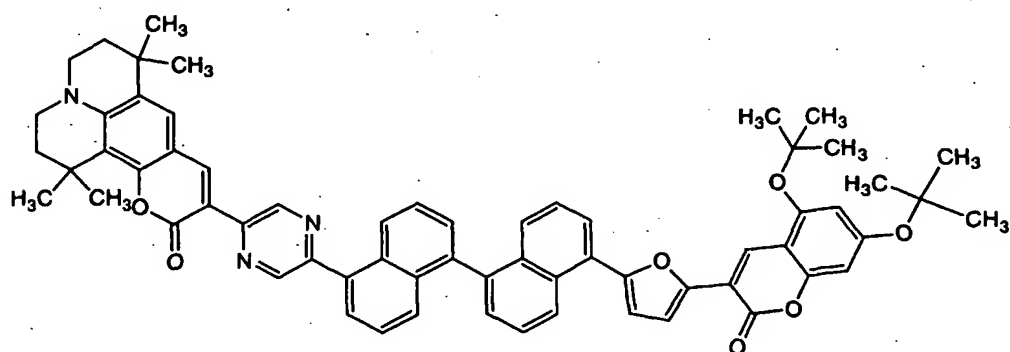
化学式 3 1 4 :



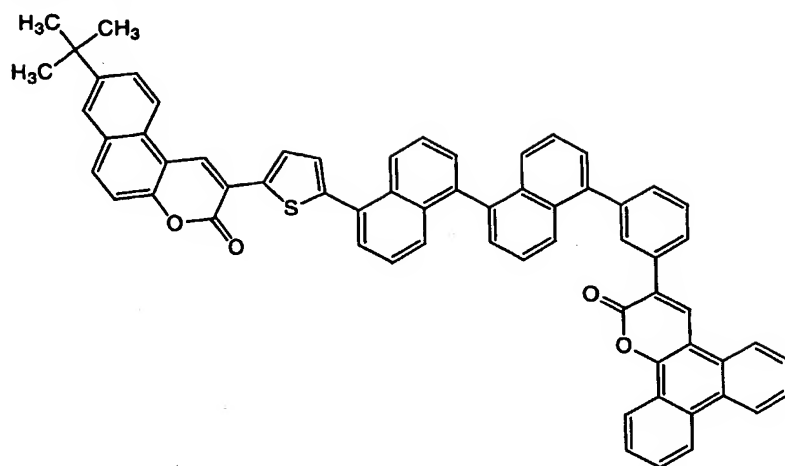
5 化学式 3 1 5 :



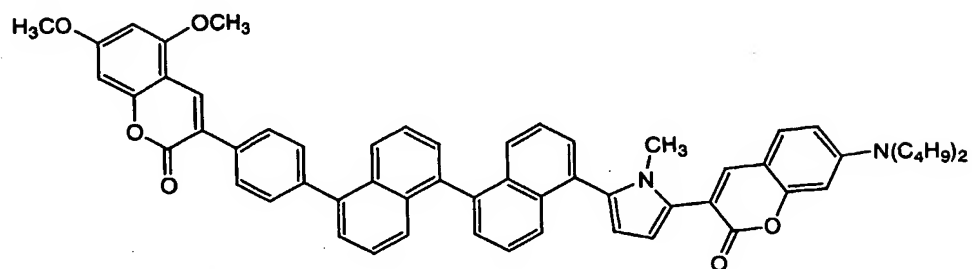
化学式 3 1 6 :



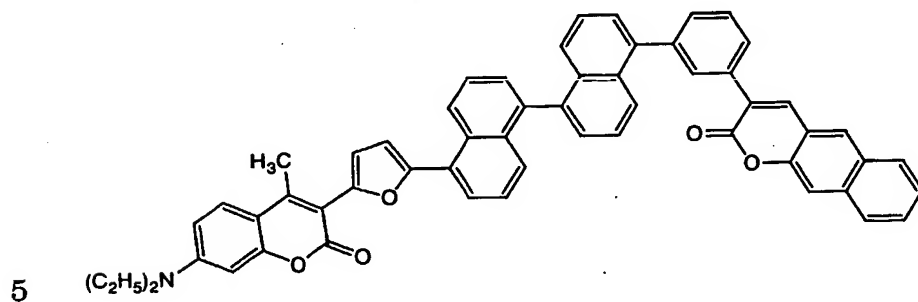
化学式 3 1 7 :



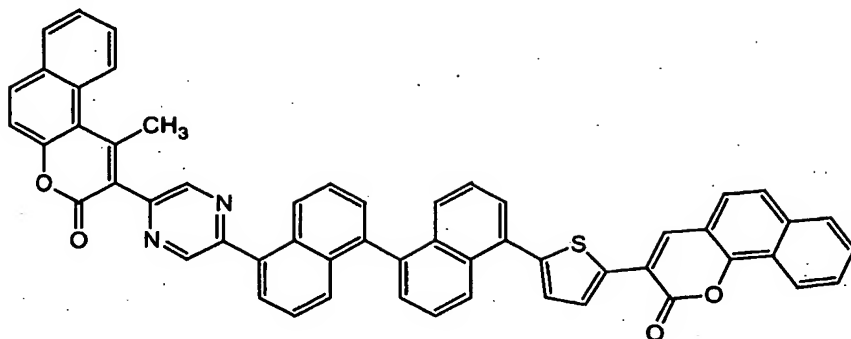
化学式 3 1 8 :



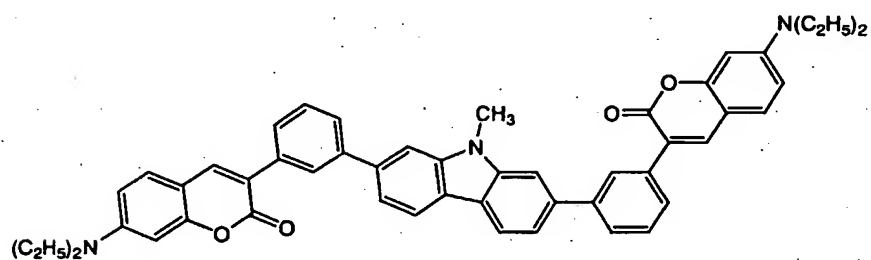
化学式 3 1 9 :



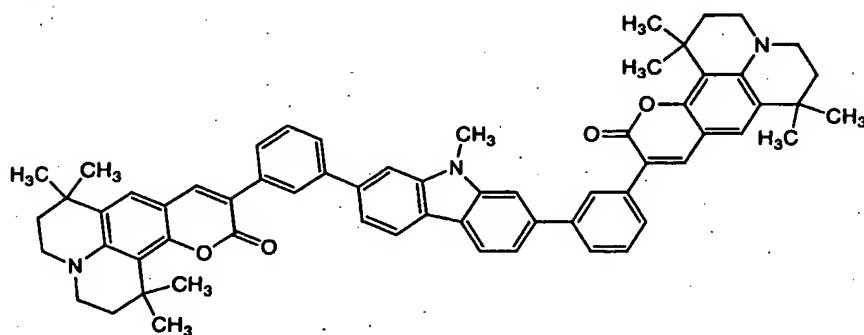
化学式 3 2 0 :



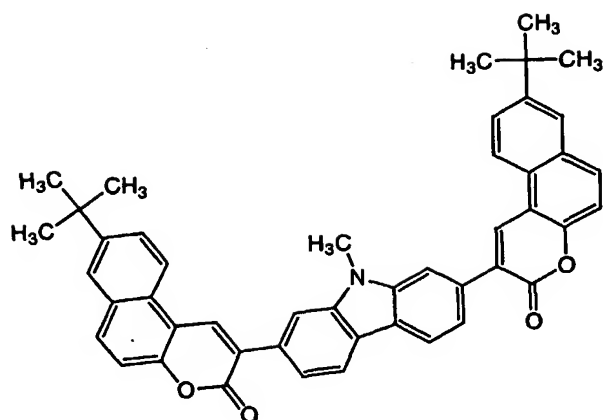
化学式 3 2 1 :



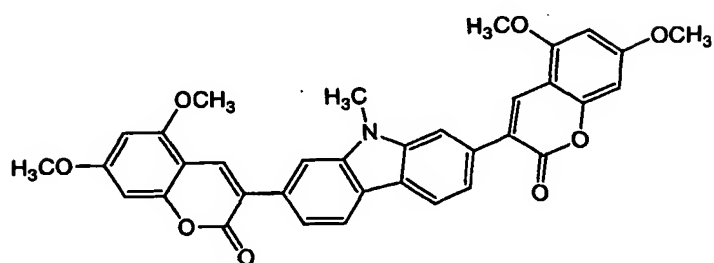
5 化学式 3 2 2 :



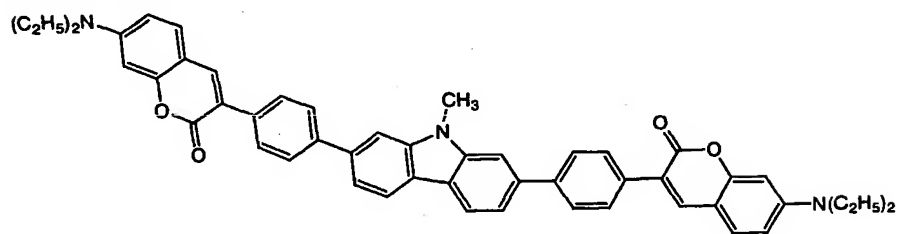
化学式 3 2 3 :



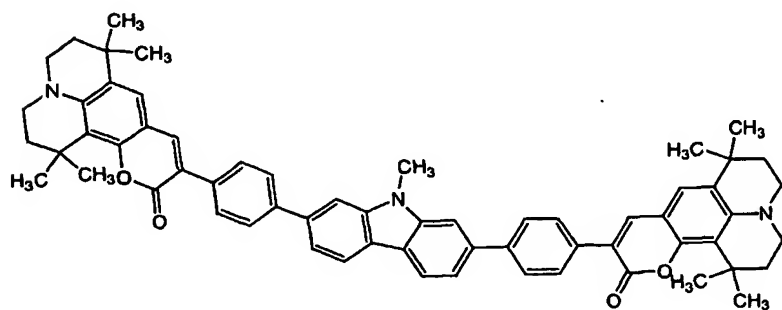
化学式 3 2 4 :



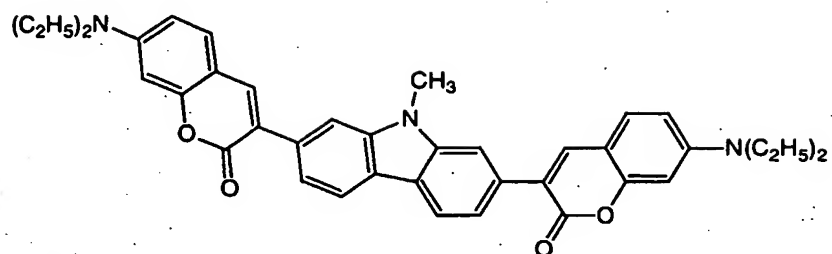
5 化学式 3 2 5 :



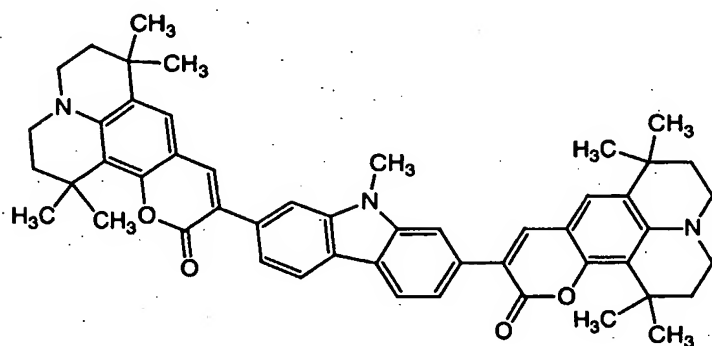
化学式 3 2 6 :



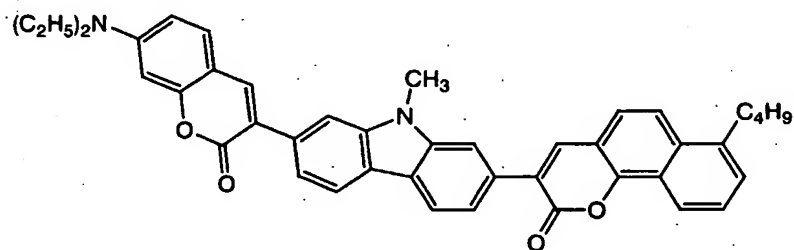
化学式 3 2 7 :



化学式 3 2 8 :

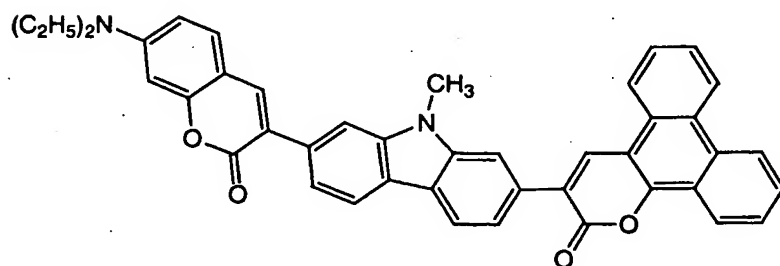


化学式 3 2 9 :



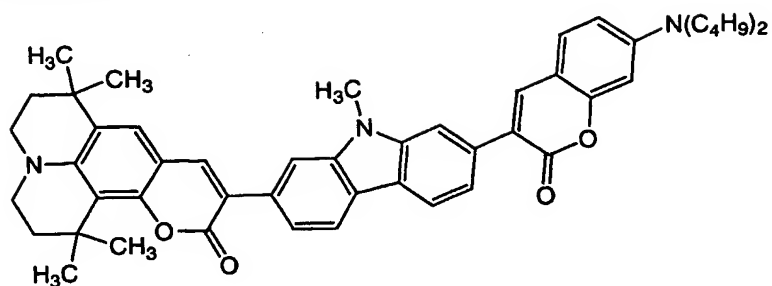
5

化学式 3 3 0 :

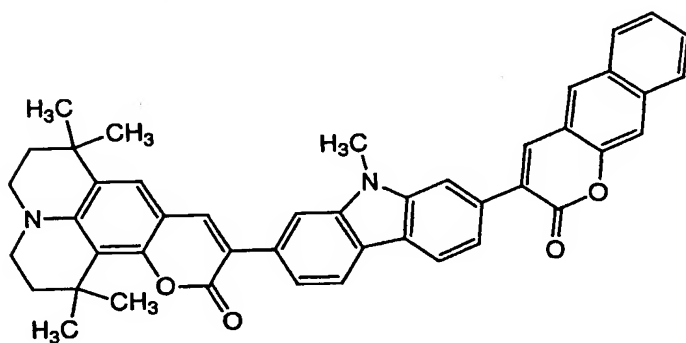


100

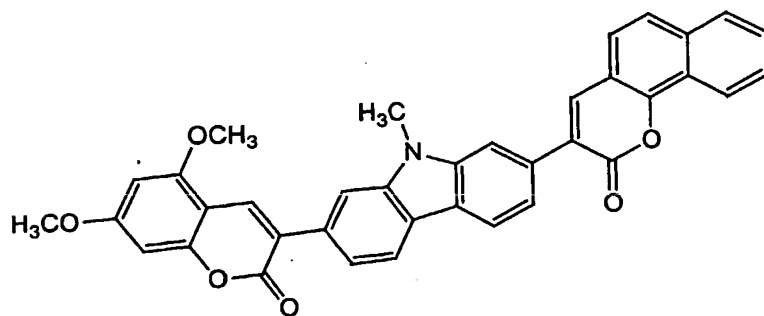
化学式 3 3 1 :



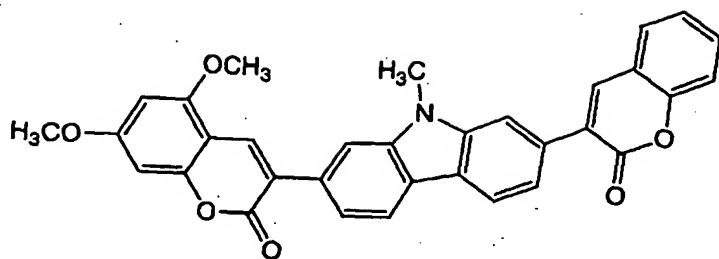
化学式 3 3 2 :



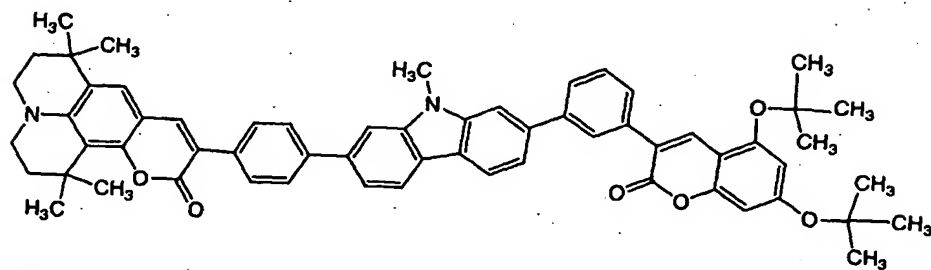
化学式 3 3 3 :



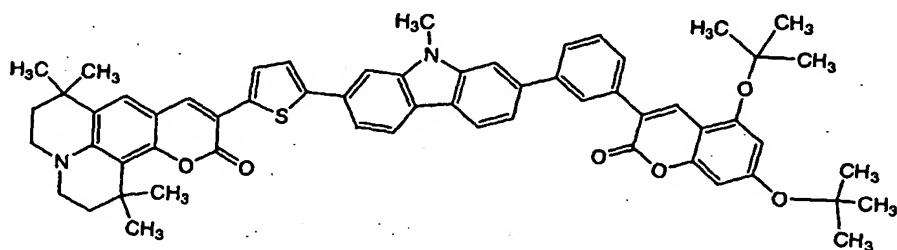
化学式 3 3 4 :



化学式 3 3 5 :

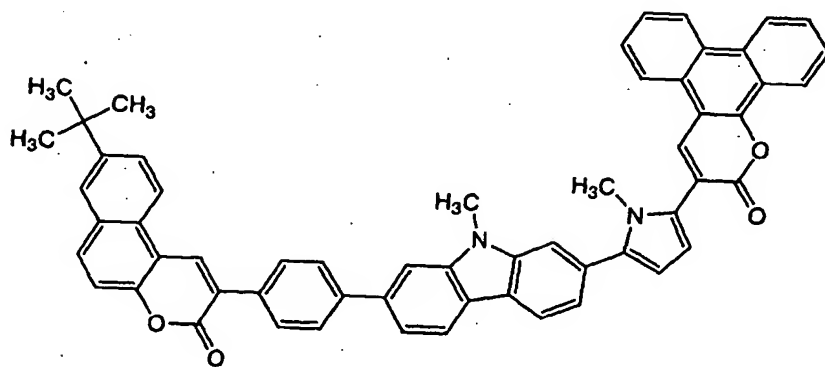


化学式 3 3 6 :



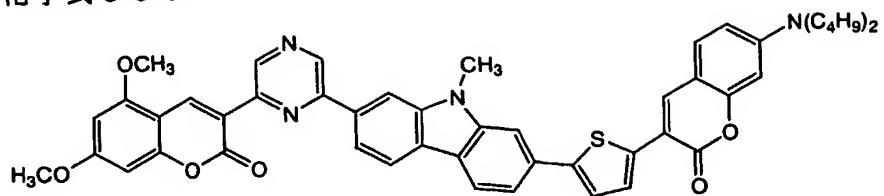
5

化学式 3 3 7 :

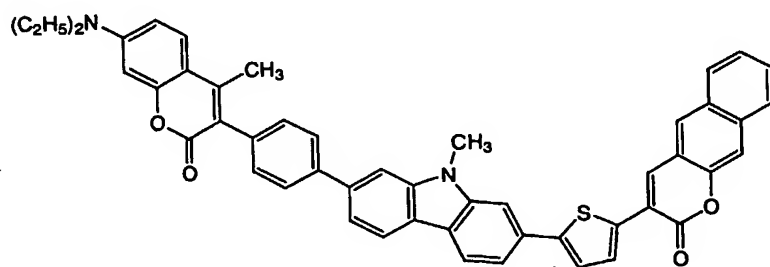


102

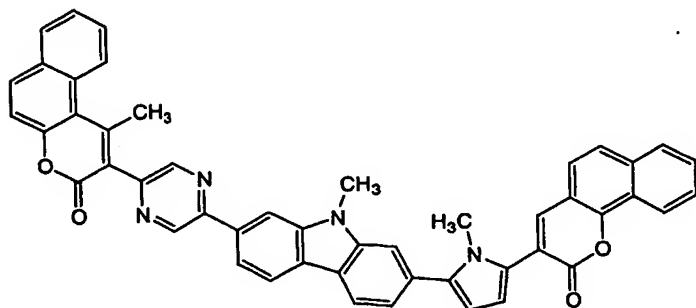
化学式 3 3 8 :



化学式 3 3 9 :

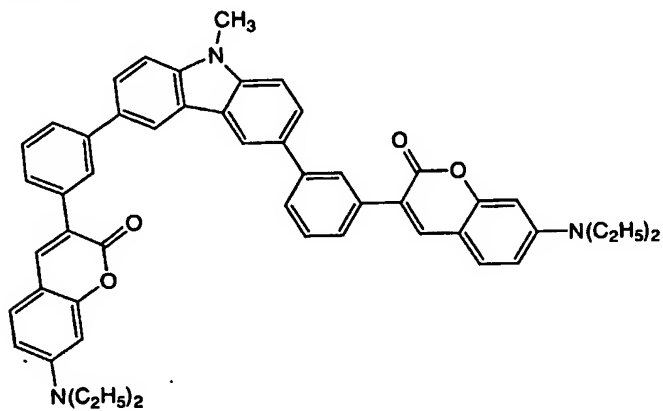


化学式 3 4 0 :



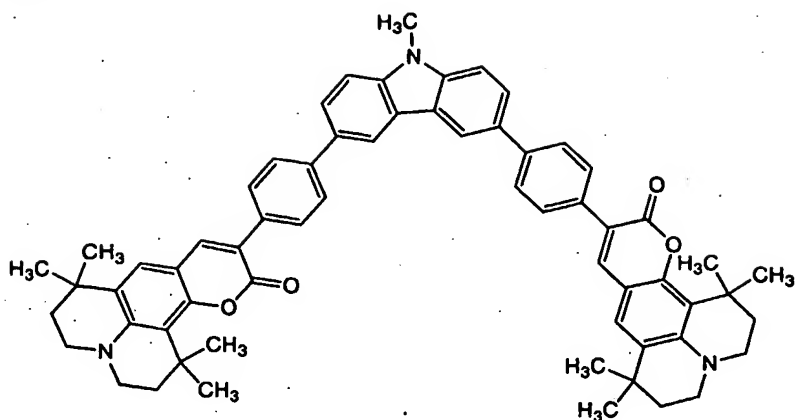
5

化学式 3 4 1 :

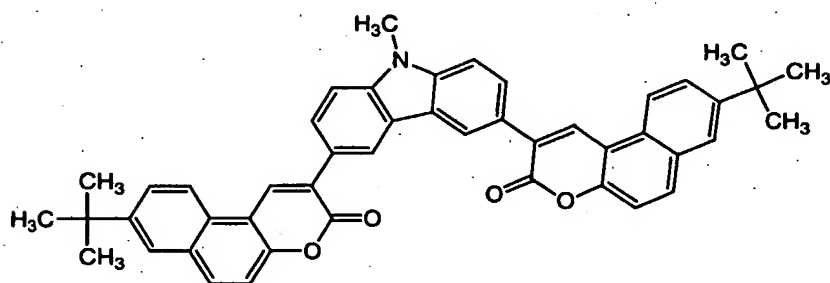




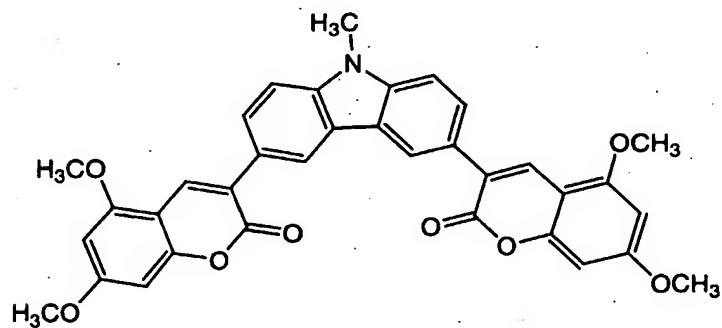
化学式 3 4 2 :



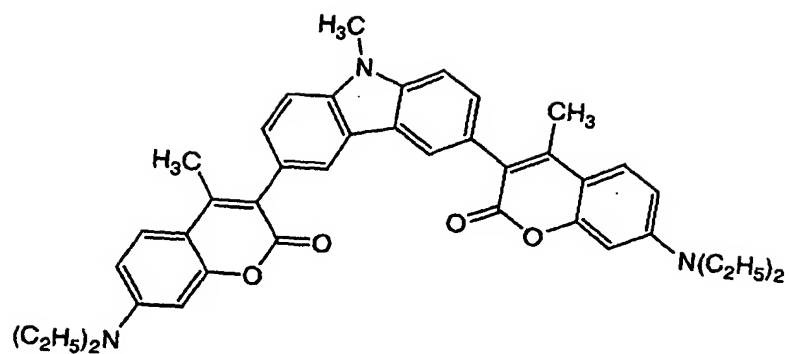
化学式 3 4 3 :



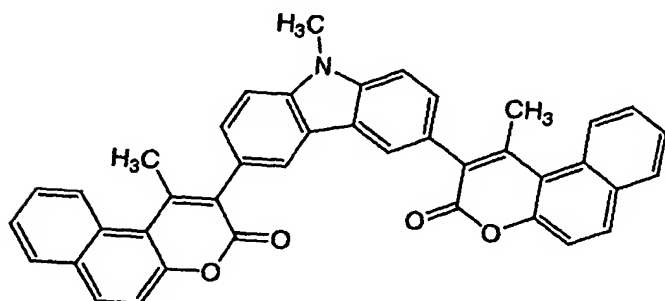
5 化学式 3 4 4 :



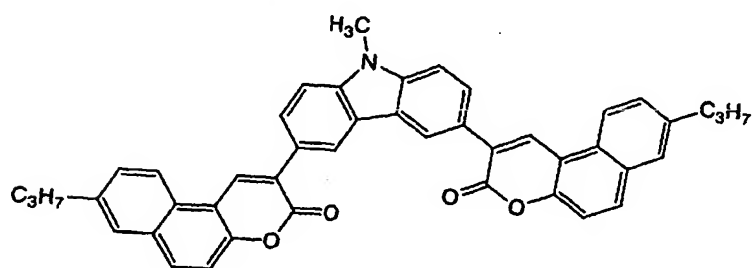
化学式 3 4 5 :



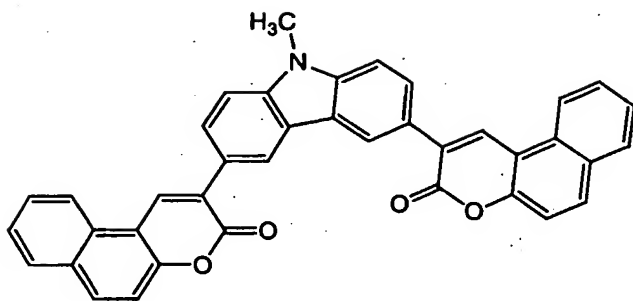
化学式 3 4 6 :



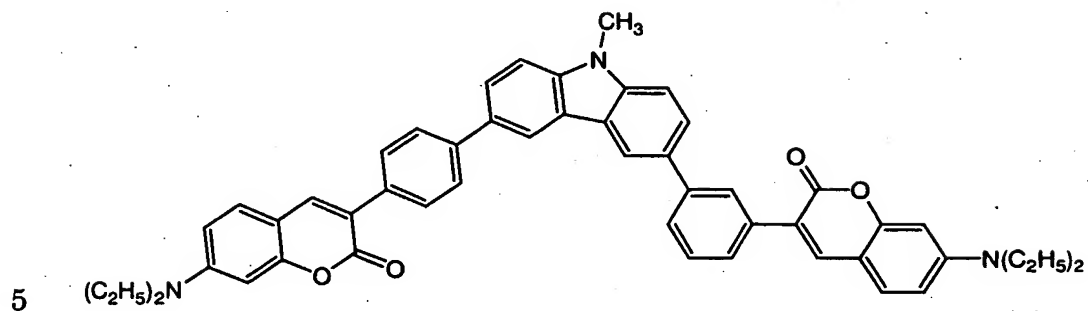
5 化学式 3 4 7 :



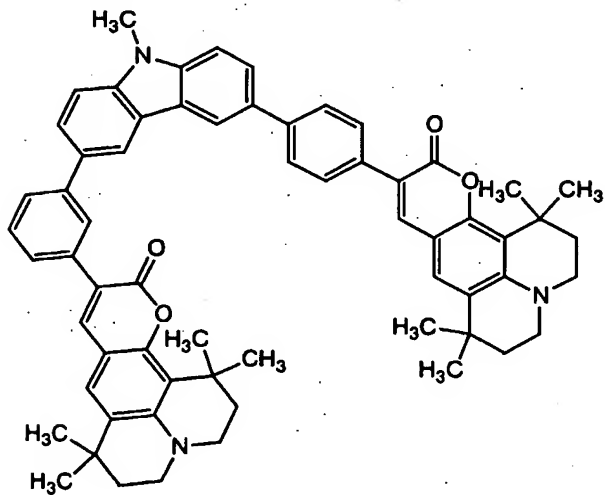
化学式 3 4 8 :



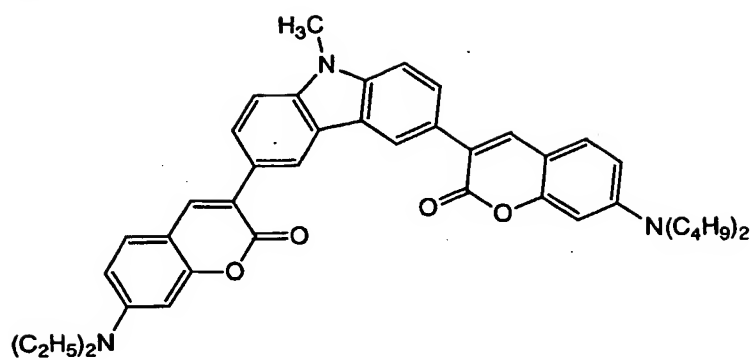
化学式 3 4 9 :



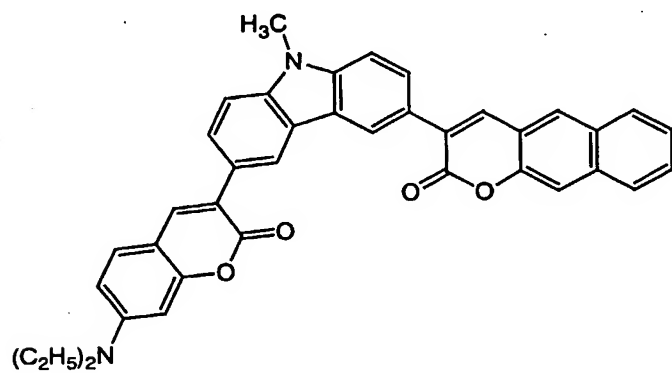
化学式 3 5 0 :



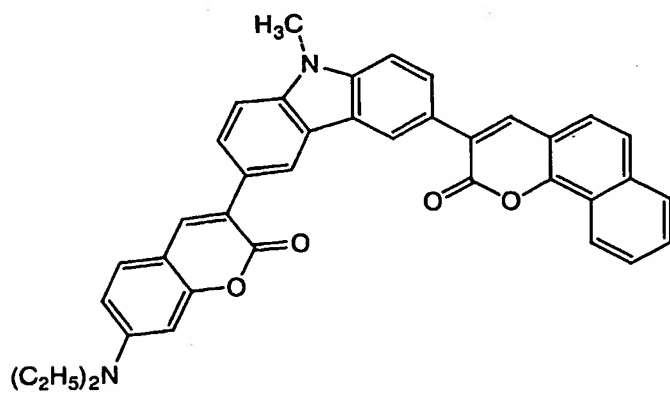
化学式 3 5 1 :



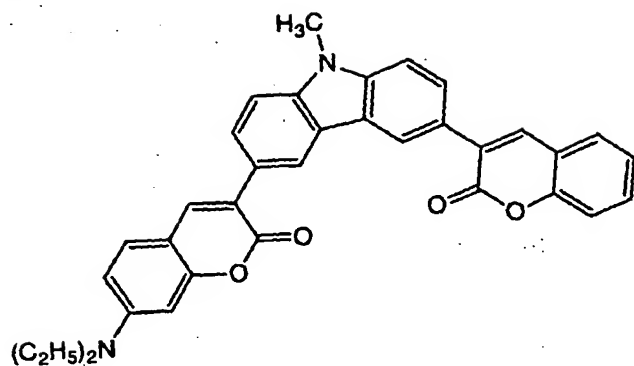
化学式 3 5 2 :



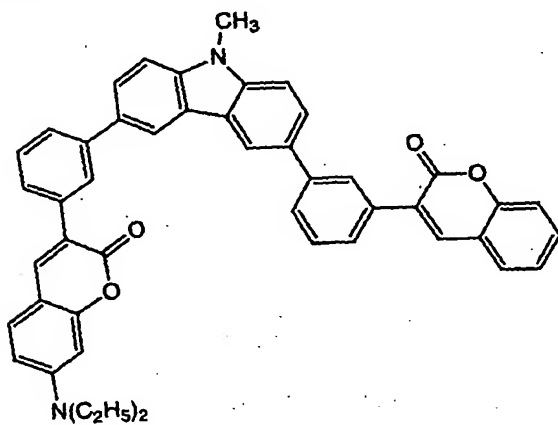
5 化学式 3 5 3 :



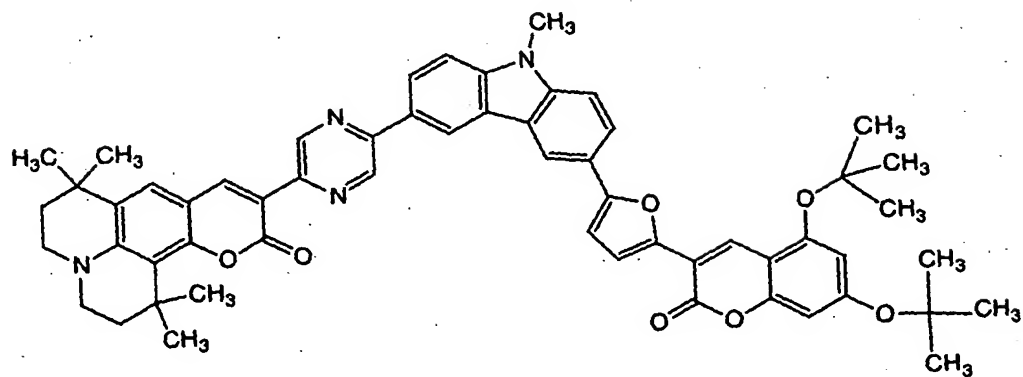
化学式 3 5 4 :



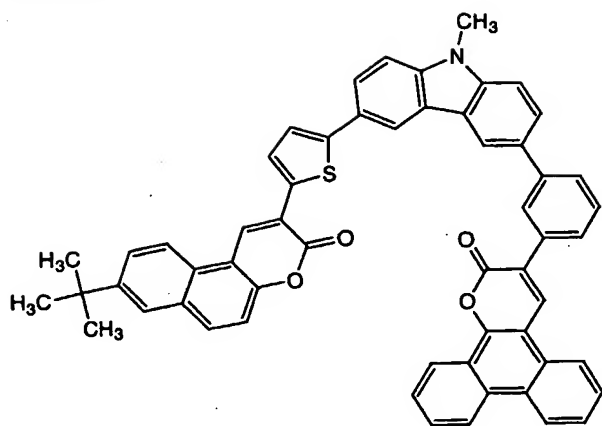
化学式 3 5 5 :



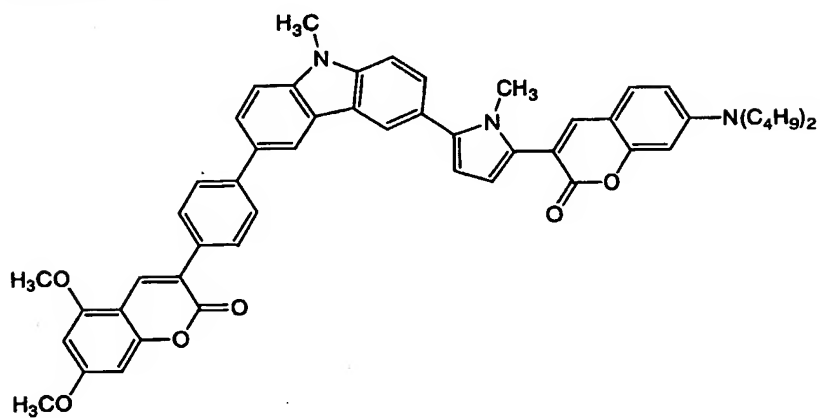
5 化学式 3 5 6 :



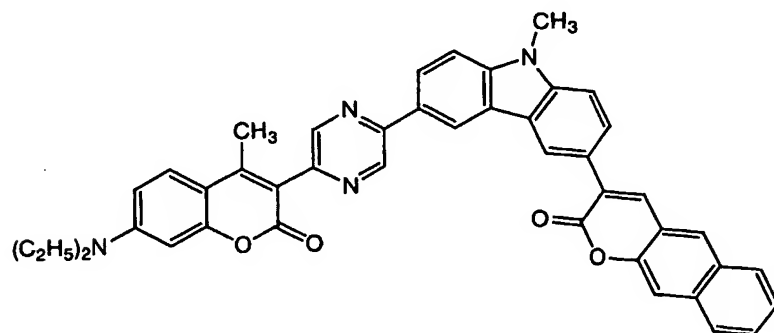
化学式 3 5 7 :



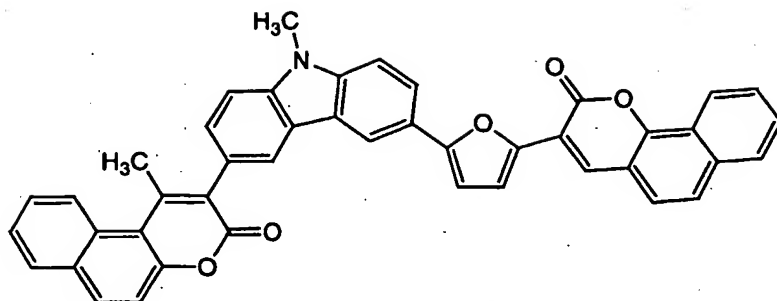
化学式 3 5 8 :



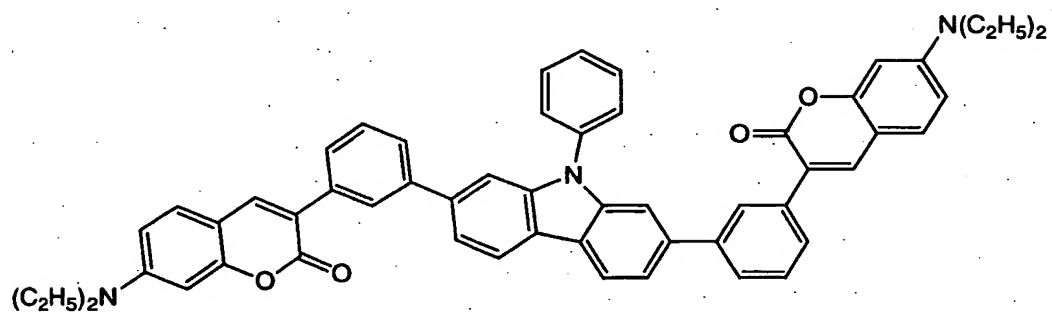
5 化学式 3 5 9 :



化学式 360 :

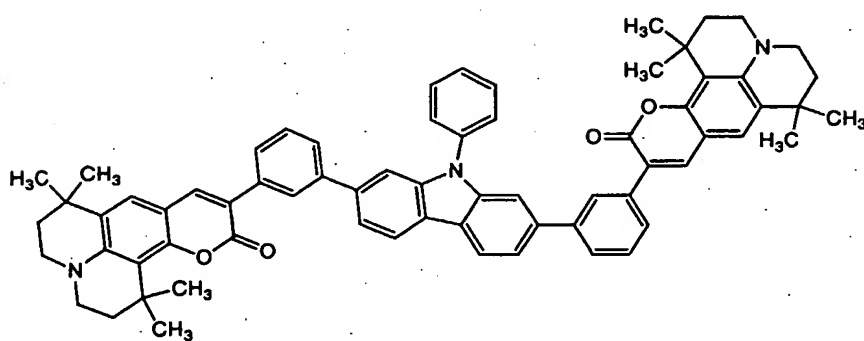


化学式 361 :



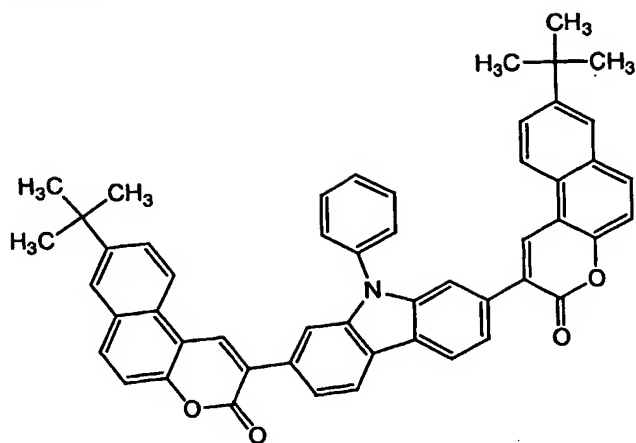
5

化学式 362 :

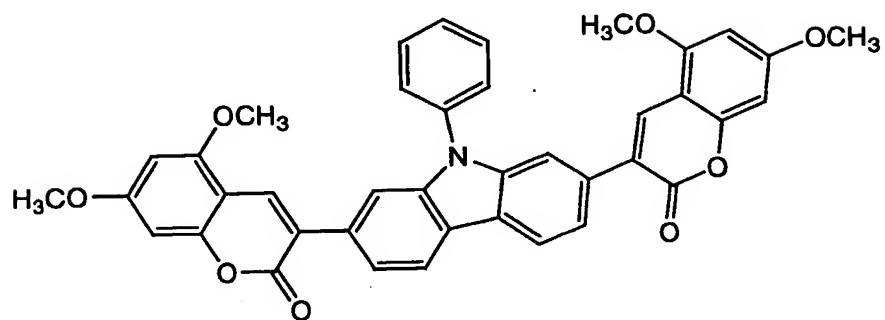


110

化学式 3 6 3 :

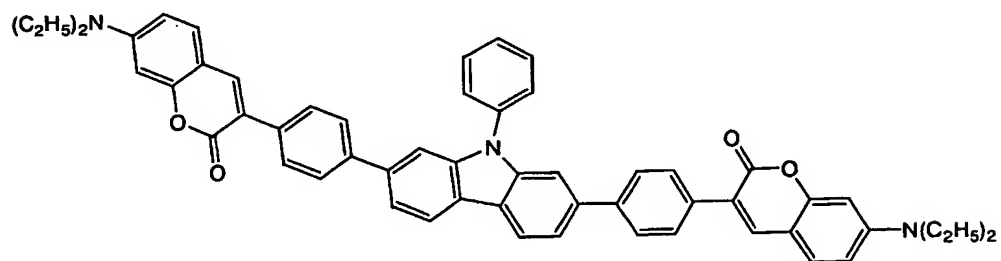


化学式 3 6 4 :



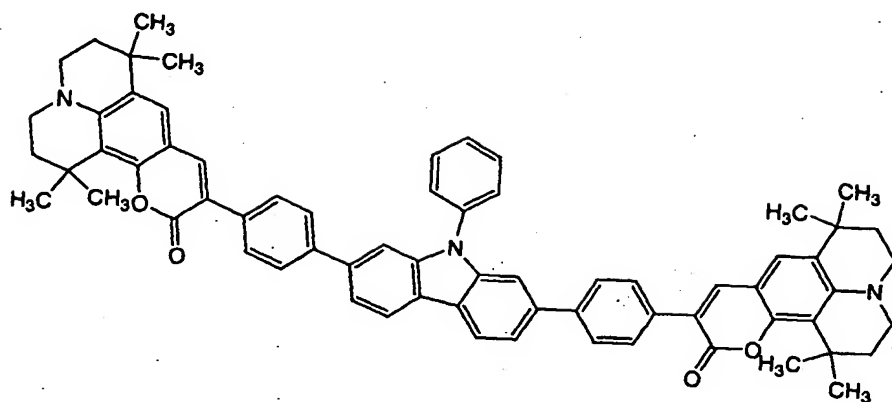
5

化学式 3 6 5 :

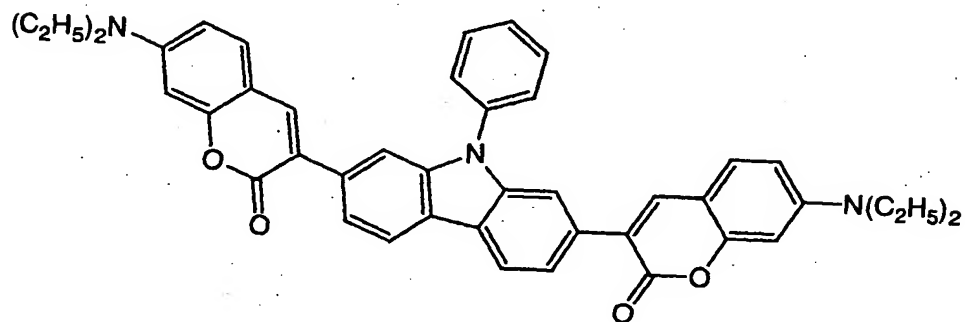




化学式 3 6 6 :

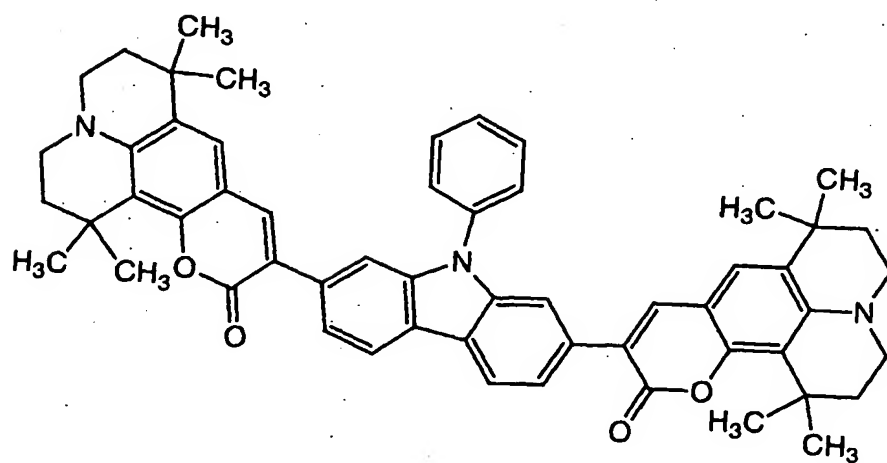


化学式 3 6 7 :



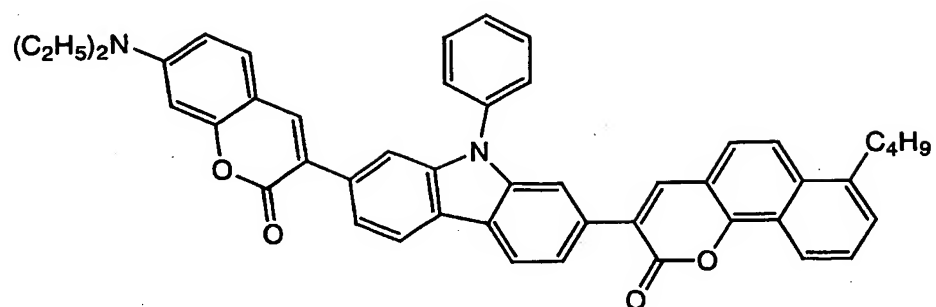
5

化学式 3 6 8 :

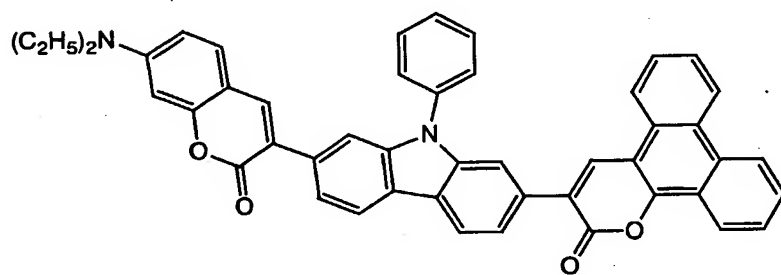


112

化学式 3 6 9 :

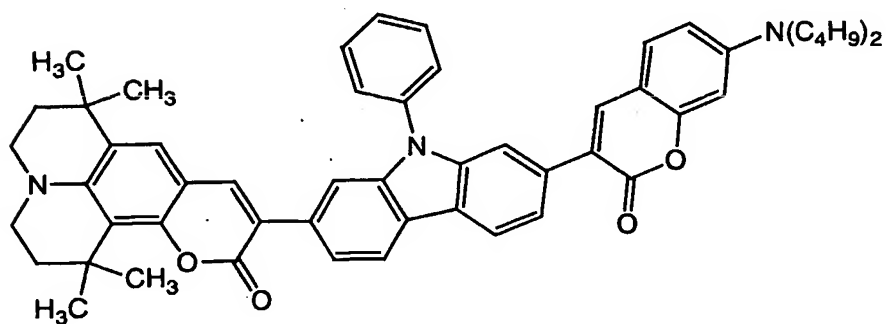


化学式 3 7 0 :



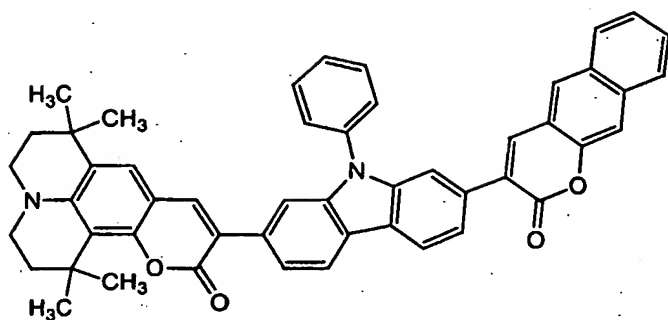
5

化学式 3 7 1 :

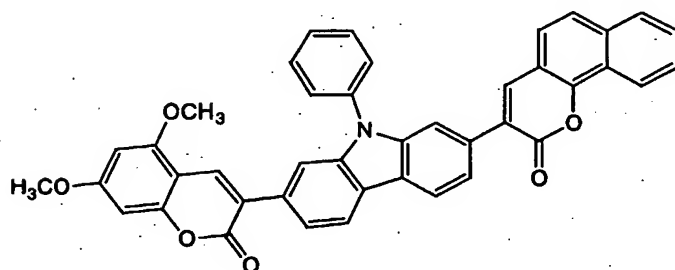


113

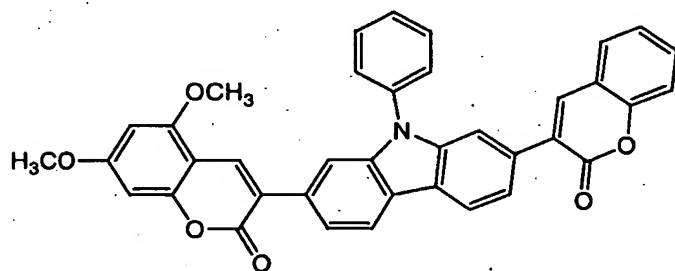
化学式 3 7 2 :



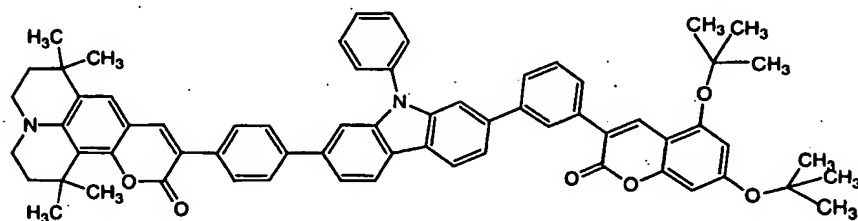
化学式 3 7 3 :



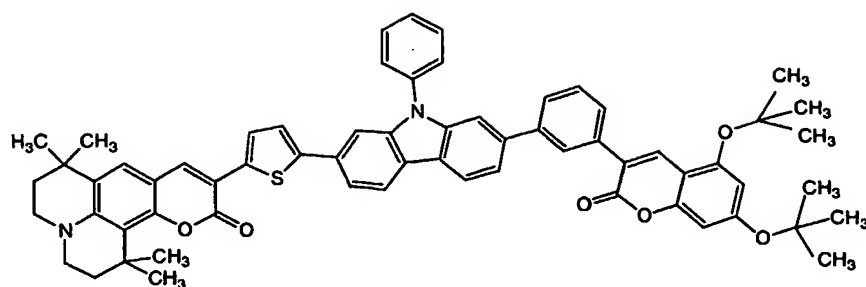
5 化学式 3 7 4 :



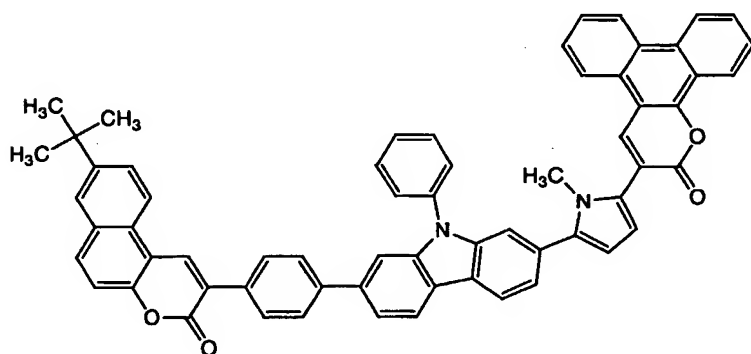
化学式 3 7 5 :



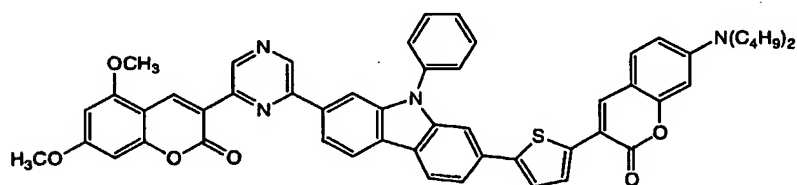
化学式 3 7 6 :



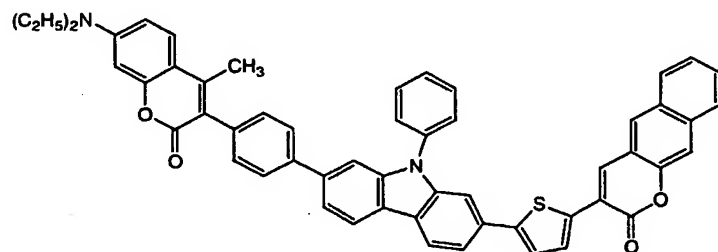
化学式 3 7 7 :



5 化学式 3 7 8 :

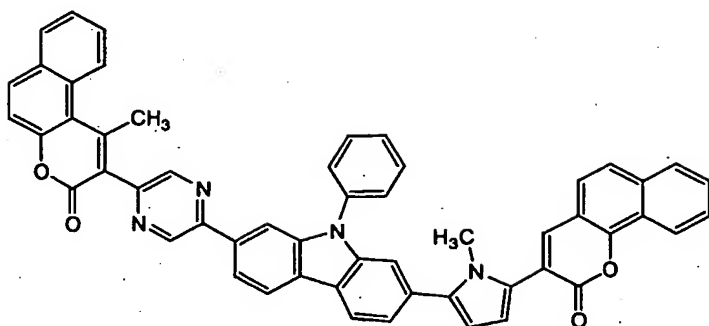


化学式 3 7 9 :

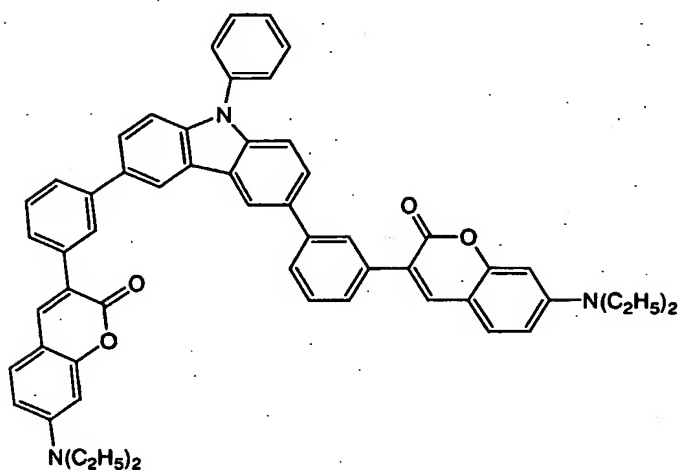


115

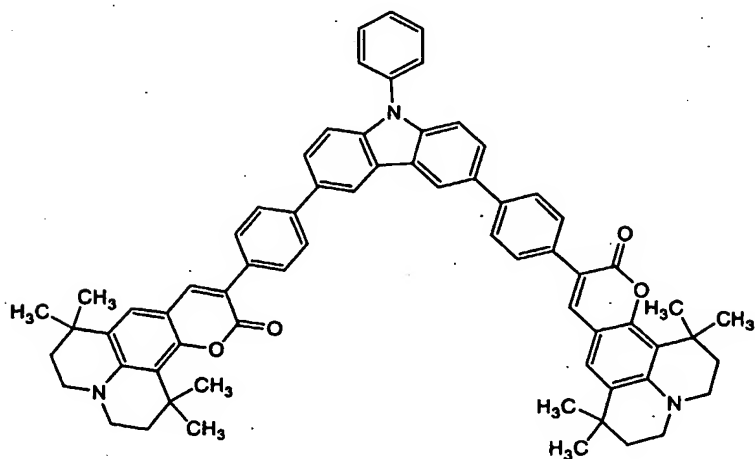
化学式 380 :



化学式 381 :

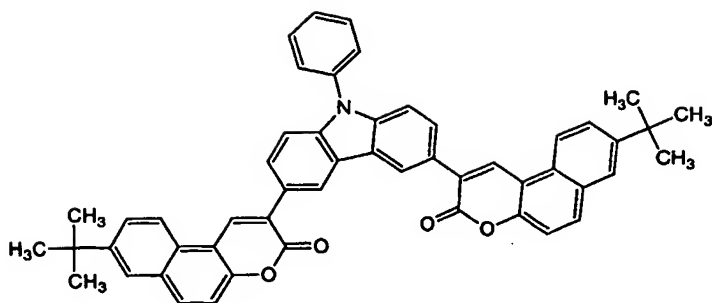


5 化学式 382 :

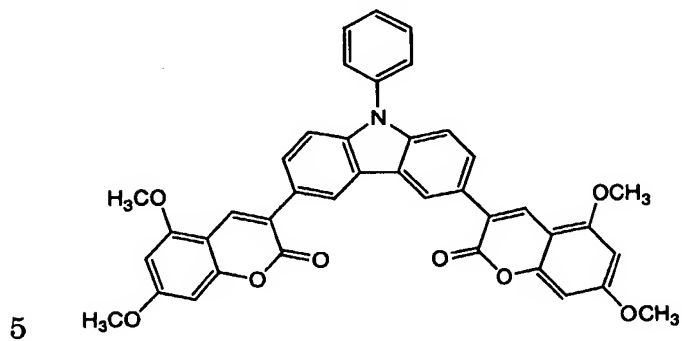


116

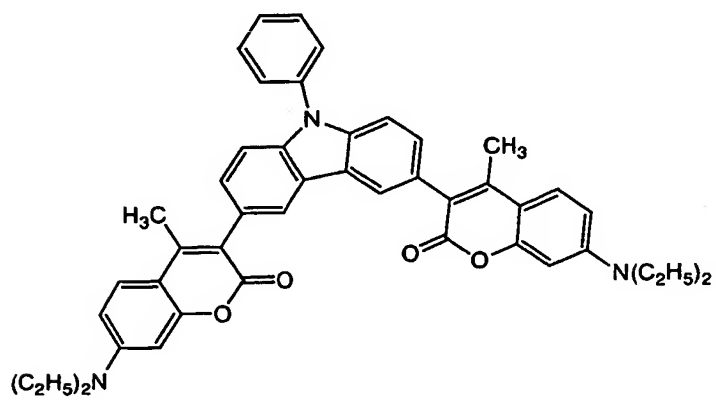
化学式 3 8 3 :



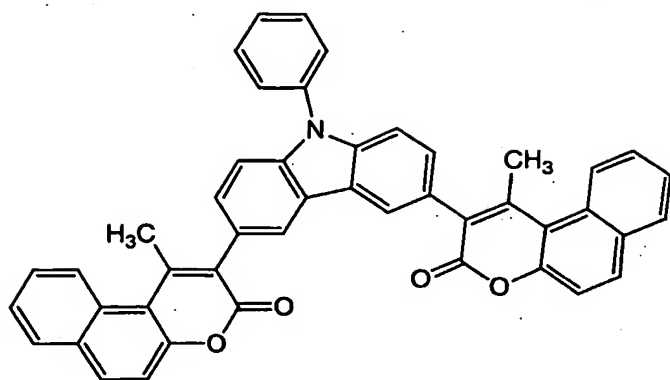
化学式 3 8 4 :



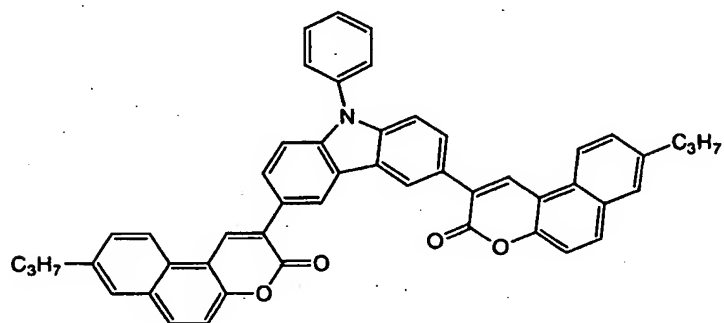
化学式 3 8 5 :



化学式 3 8 6 :

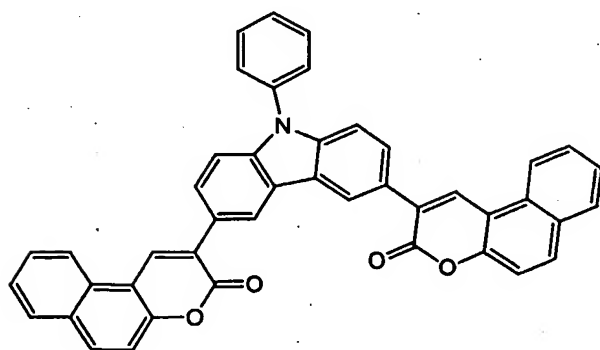


化学式 3 8 7 :

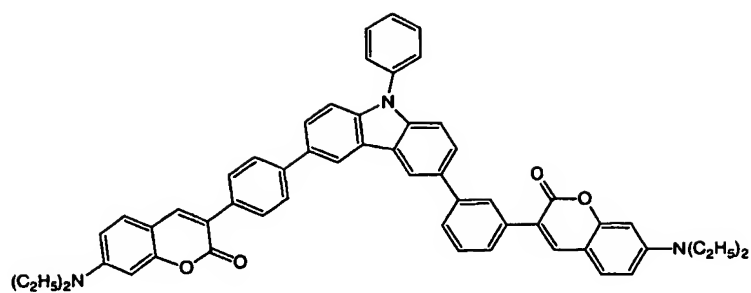


5

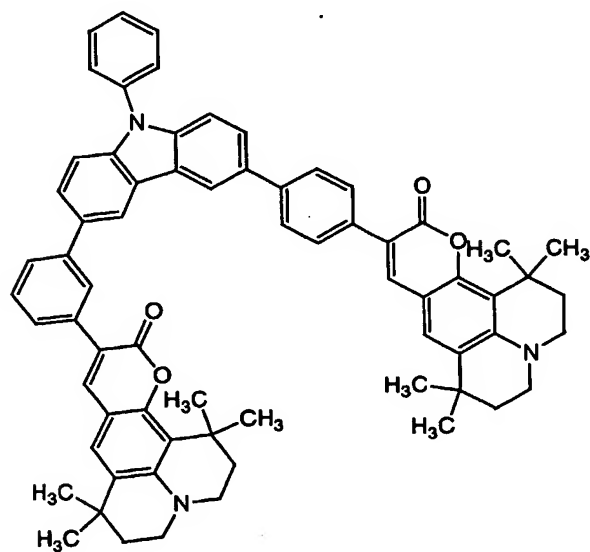
化学式 3 8 8 :



化学式 389 :

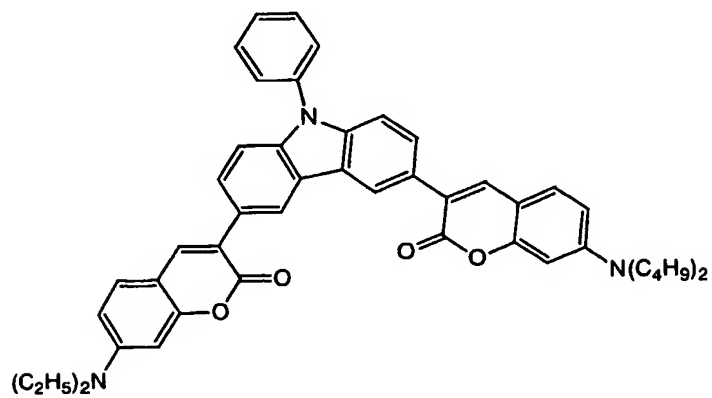


化学式 390 :



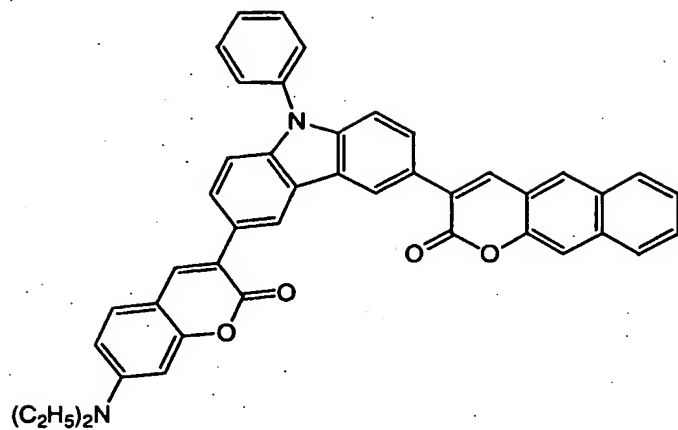
5

化学式 391 :

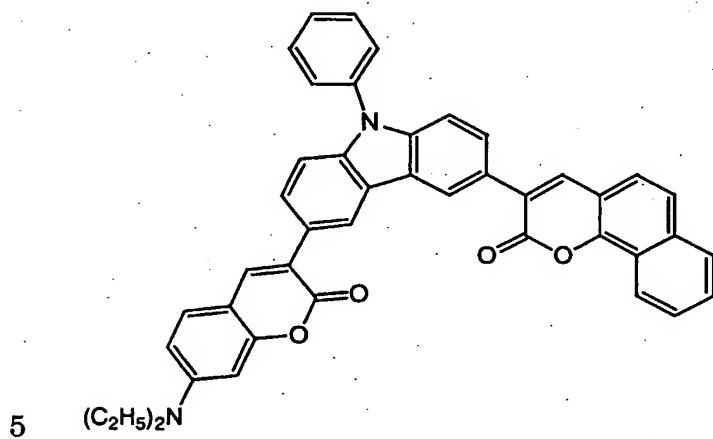




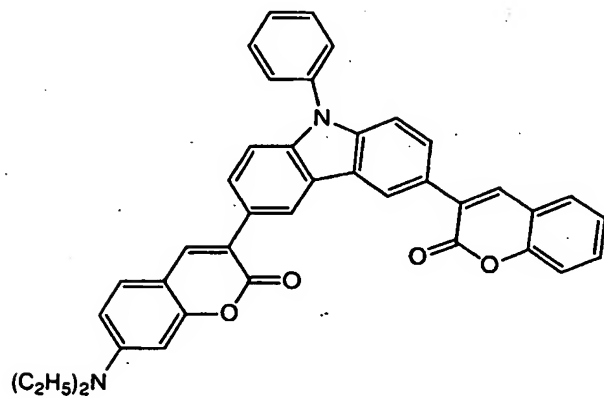
化学式 3 9 2 :



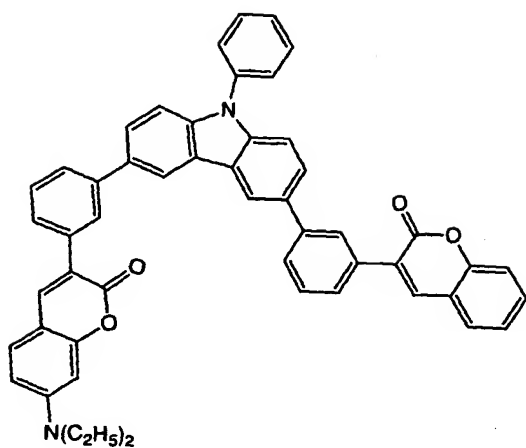
化学式 3 9 3 :



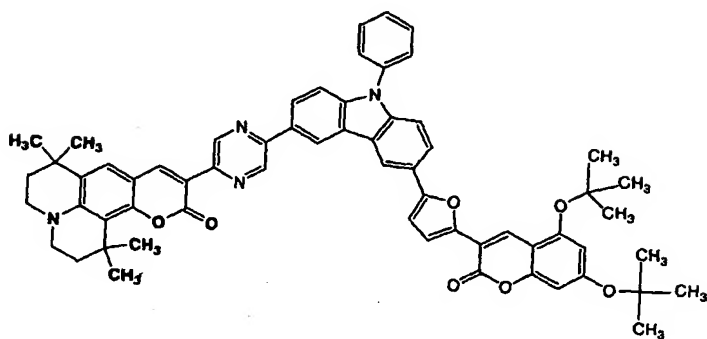
化学式 3 9 4 :



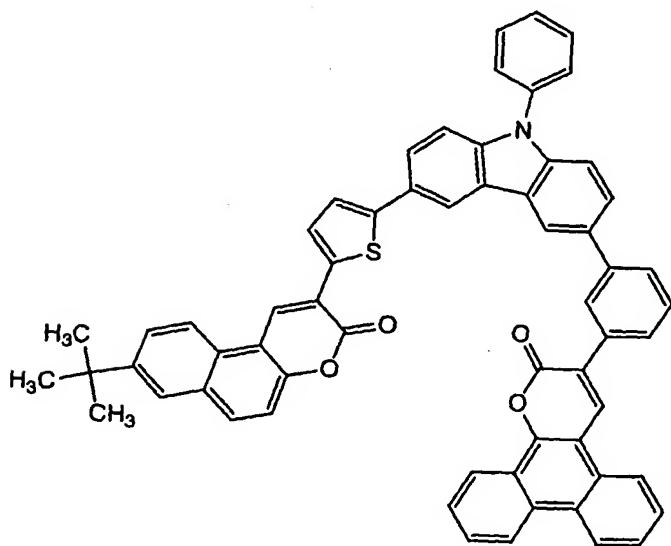
化学式 3 9 5 :



化学式 3 9 6 :

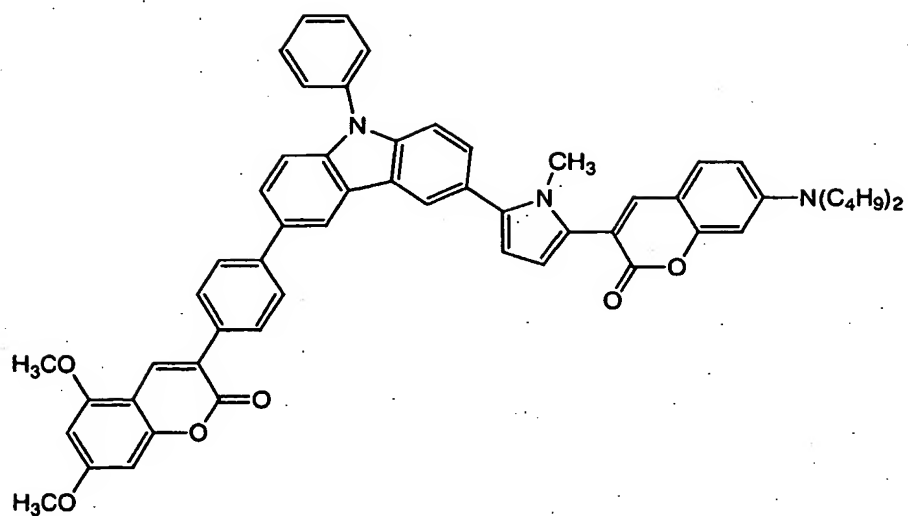


5 化学式 3 9 7 :

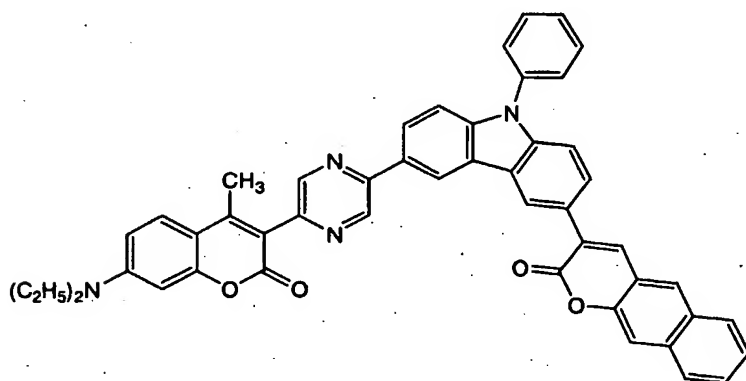


121

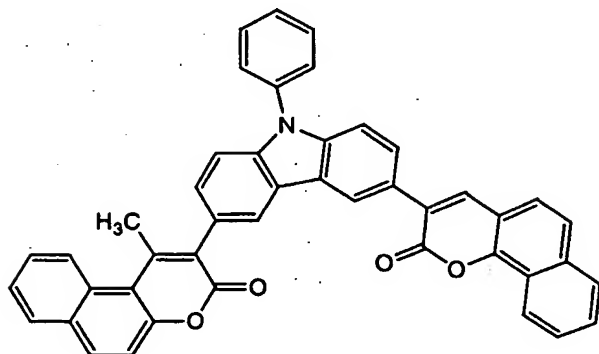
化学式 3 9 8 :



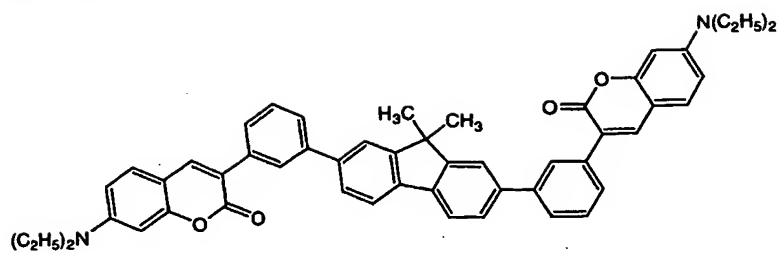
化学式 3 9 9 :



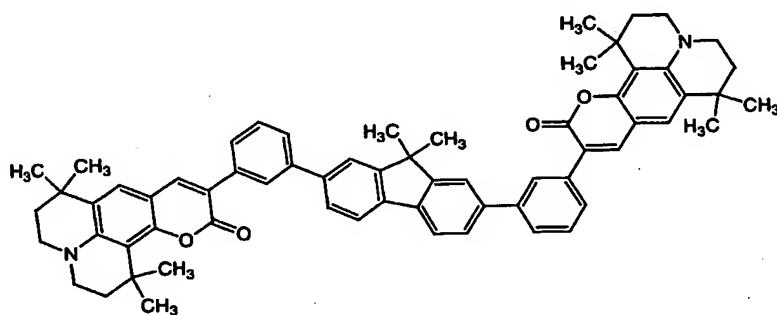
5 化学式 4 0 0 :



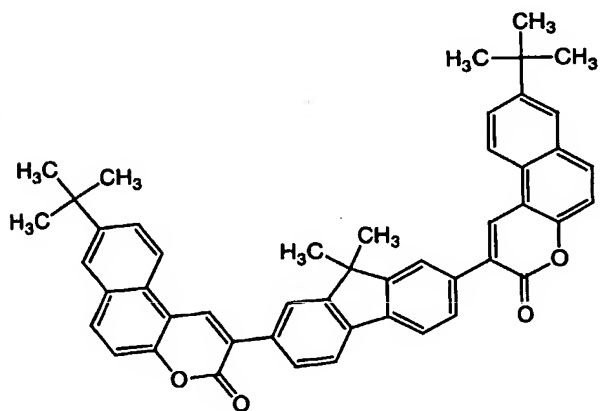
化学式 4 0 1 :



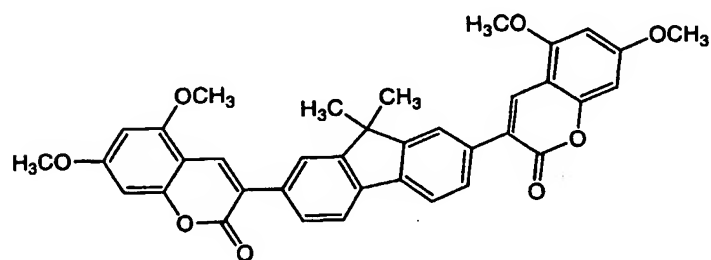
化学式 4 0 2 :



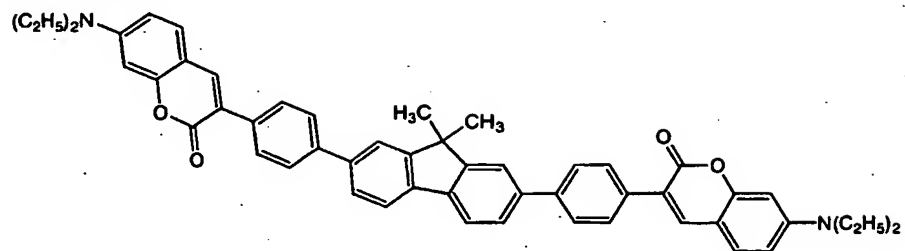
5 化学式 4 0 3 :



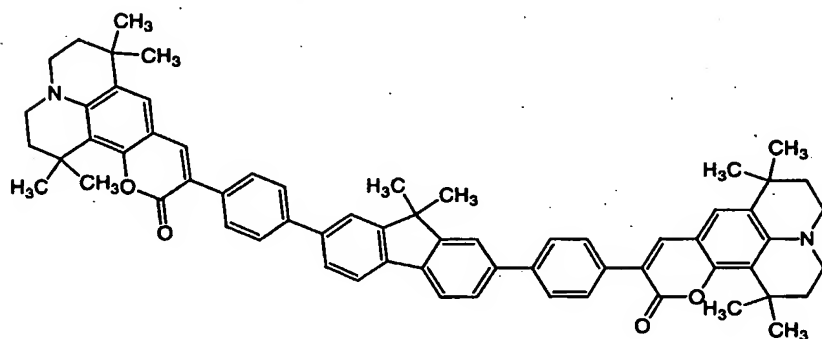
化学式 4 0 4 :



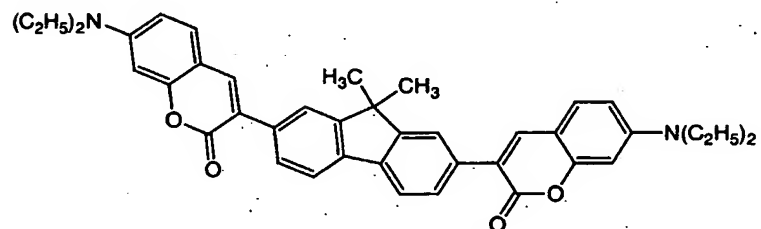
化学式 405 :



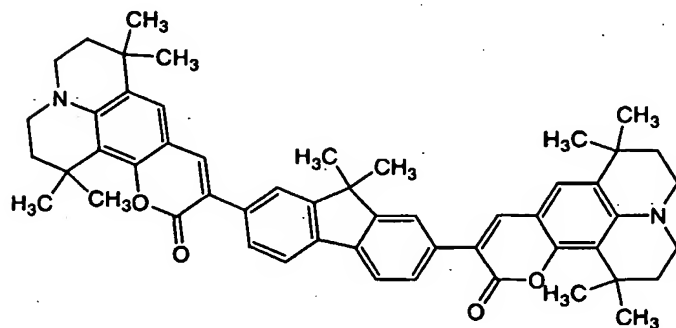
化学式 406 :



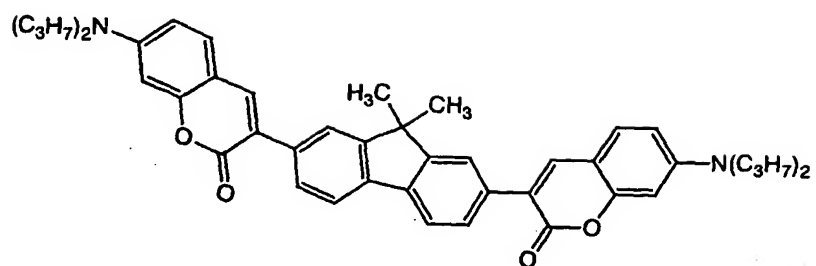
5 化学式 407 :



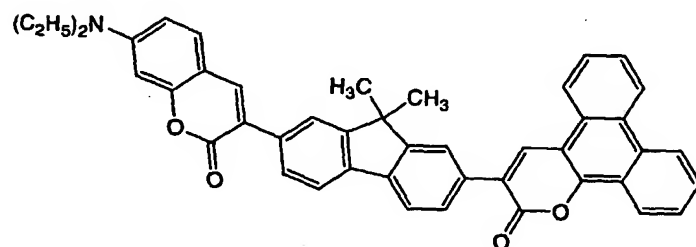
化学式 408 :



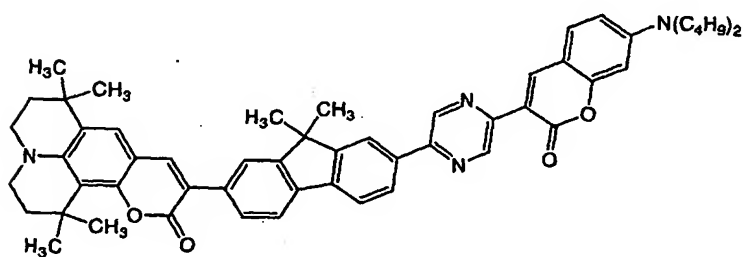
化学式 4 0 9 :



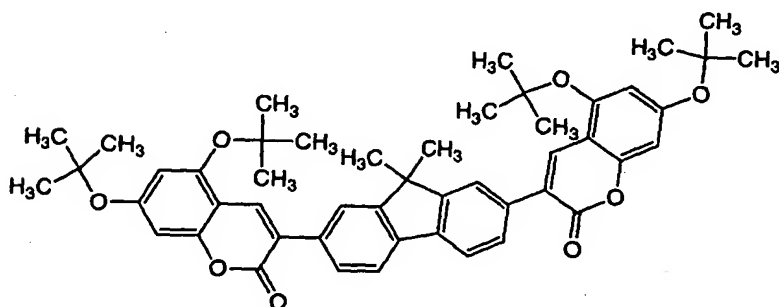
化学式 4 1 0 :



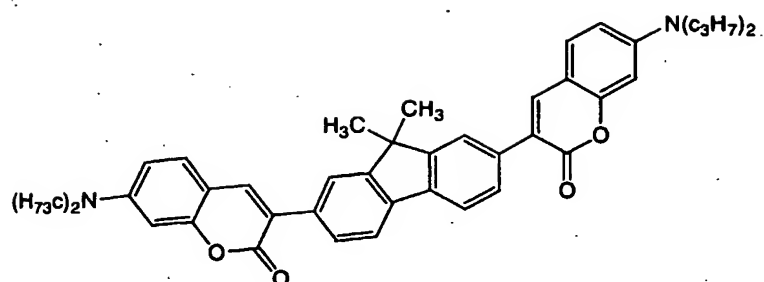
5 化学式 4 1 1 :



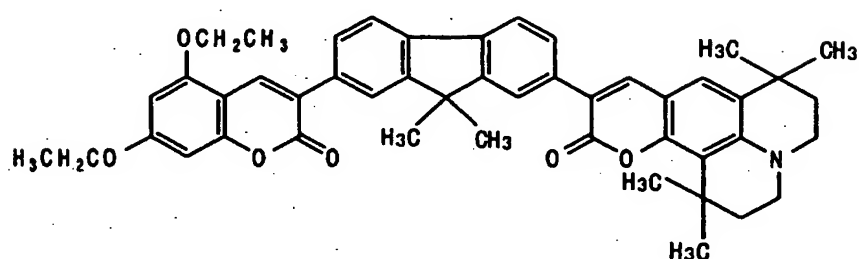
化学式 4 1 2 :



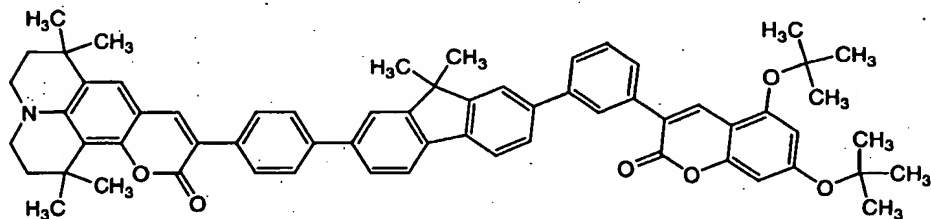
化学式 4 1 3 :



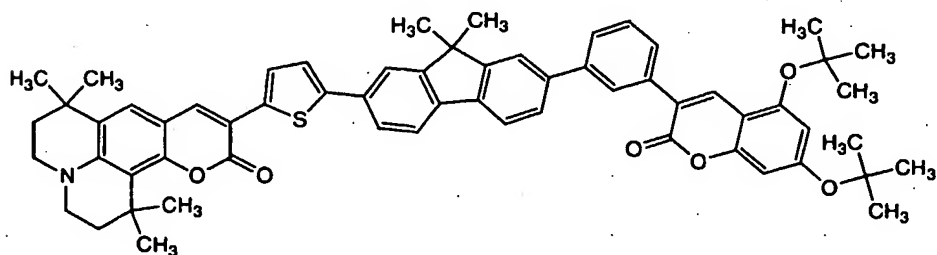
化学式 4 1 4 :



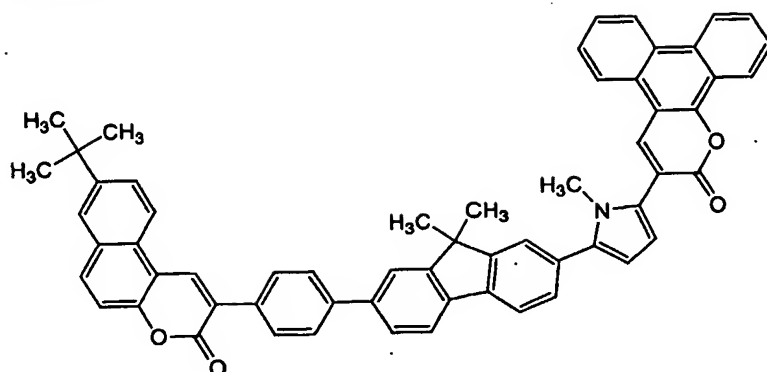
5 化学式 4 1 5 :



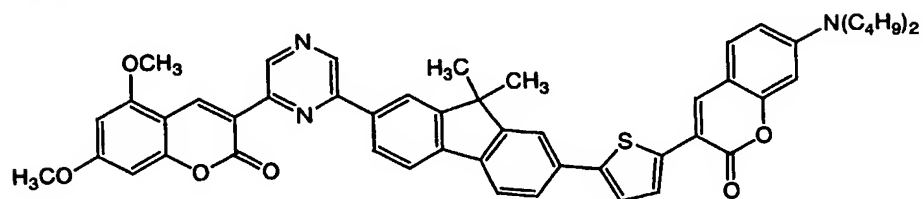
化学式 4 1 6 :



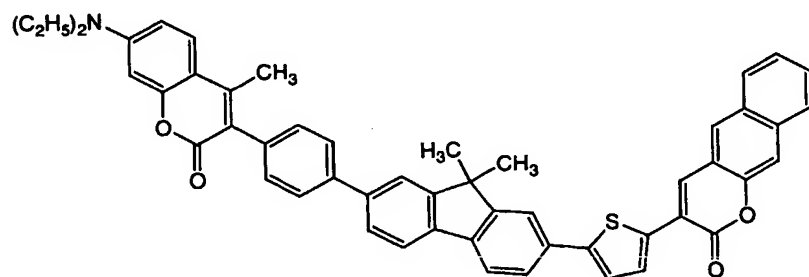
化学式 4 1 7 :



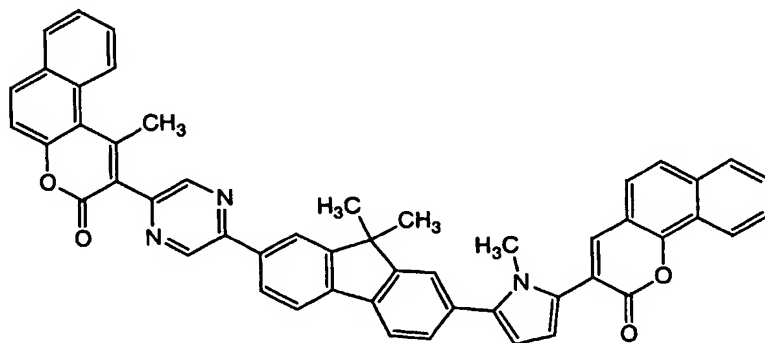
化学式 4 1 8 :



化学式 4 1 9 :

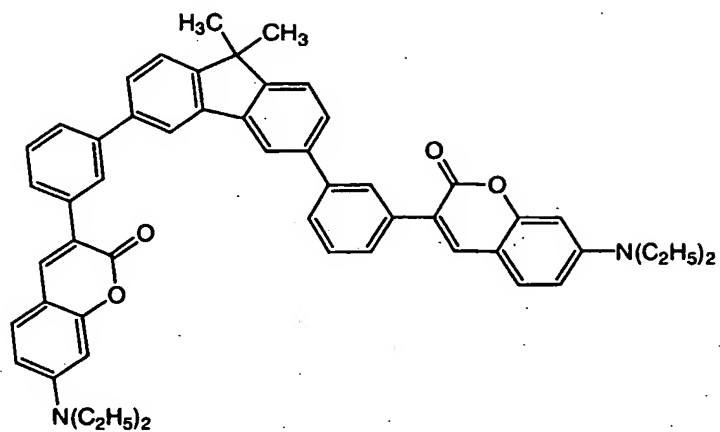


5 化学式 4 2 0 :

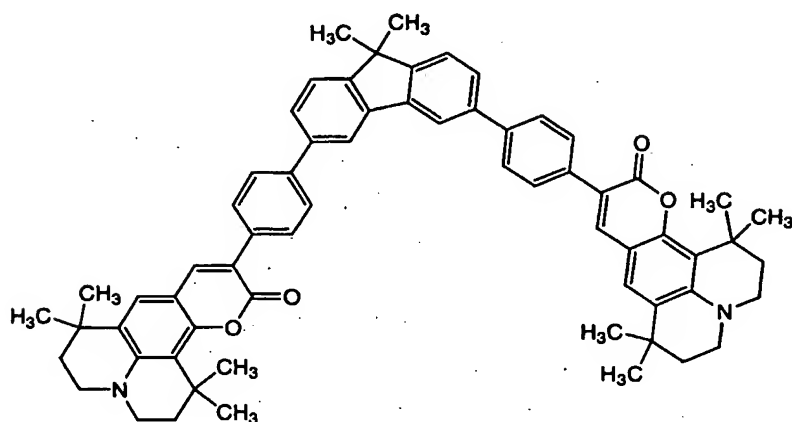




化学式 4 2 1 :

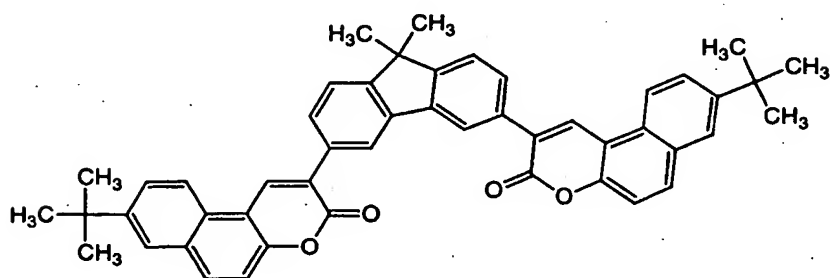


化学式 4 2 2 :

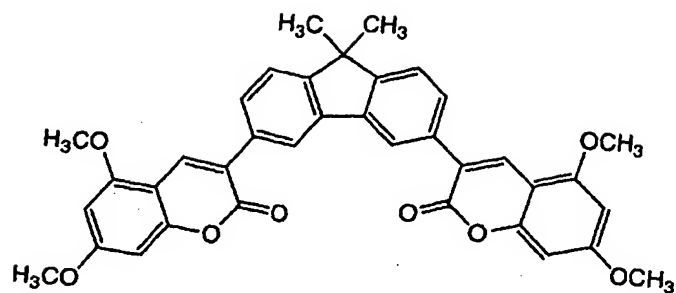


5

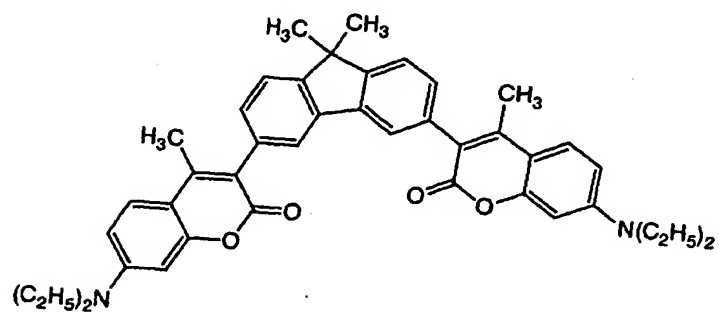
化学式 4 2 3 :



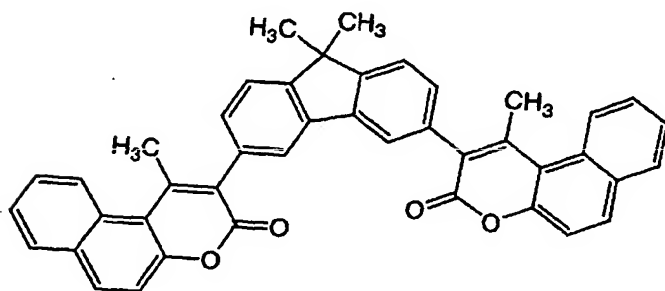
化学式 4 2 4 :



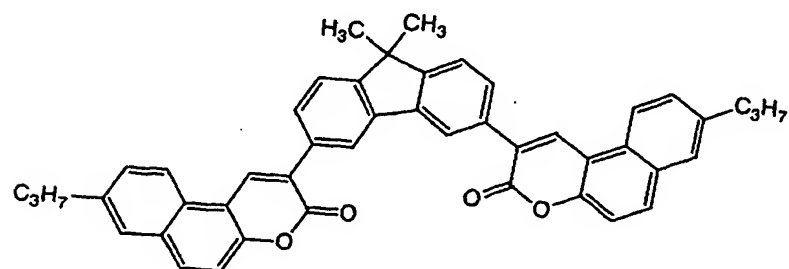
化学式 4 2 5 :



5 化学式 4 2 6 :

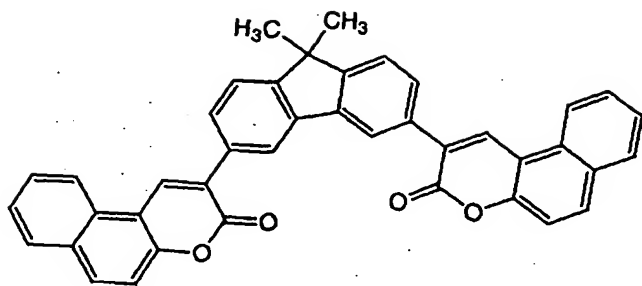


化学式 4 2 7 :

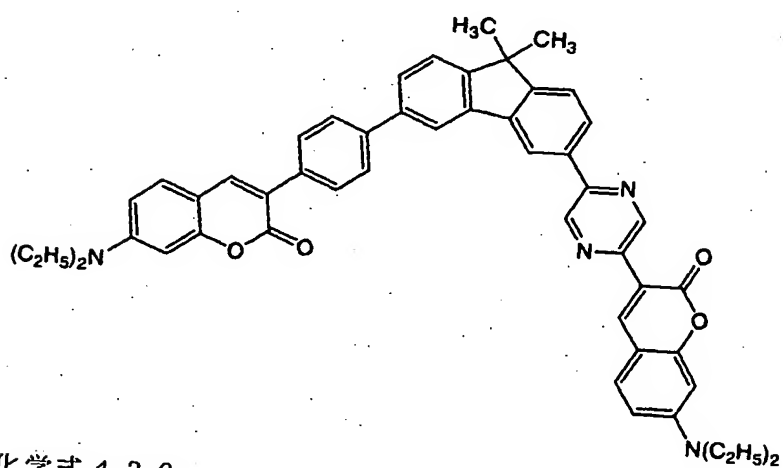


129

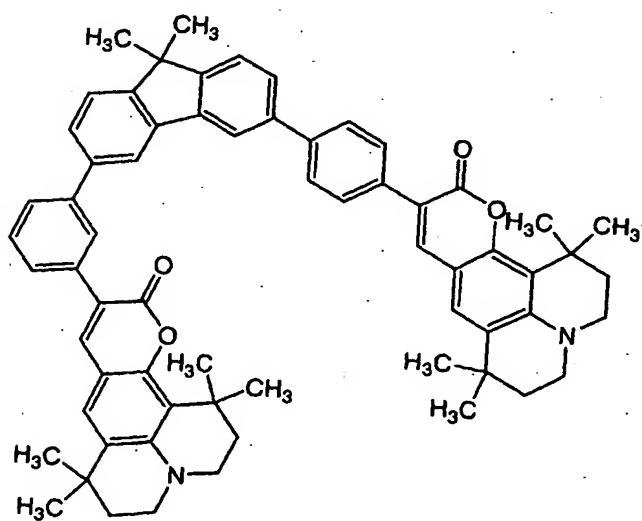
化学式 4 2 8 :



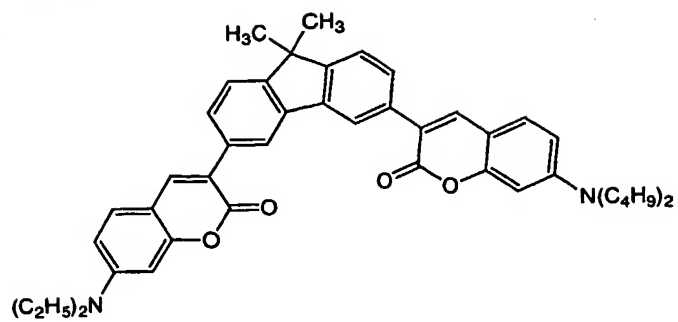
化学式 4 2 9 :



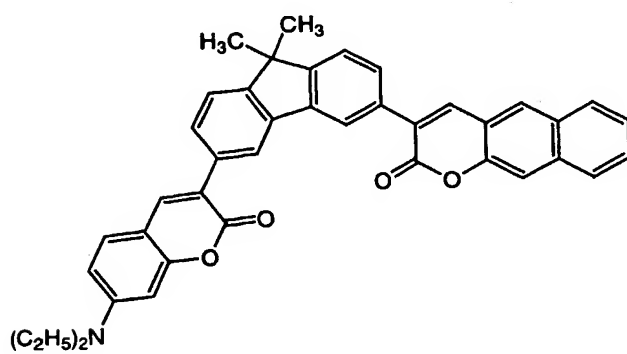
化学式 4 3 0 :



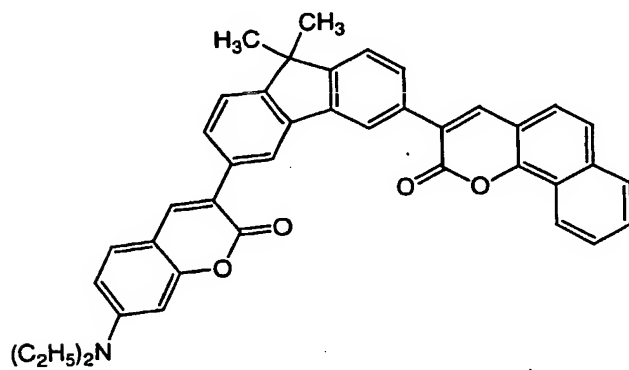
化学式 4 3 1 :



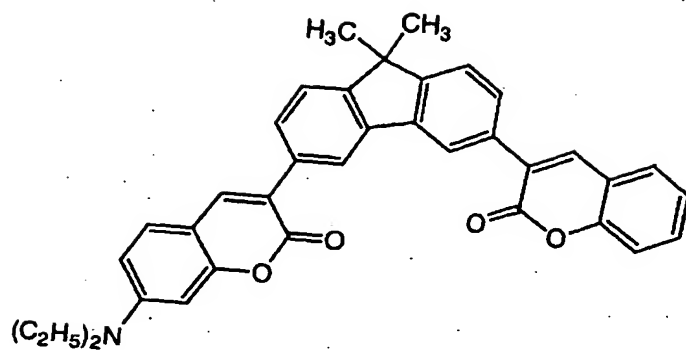
化学式 4 3 2 :



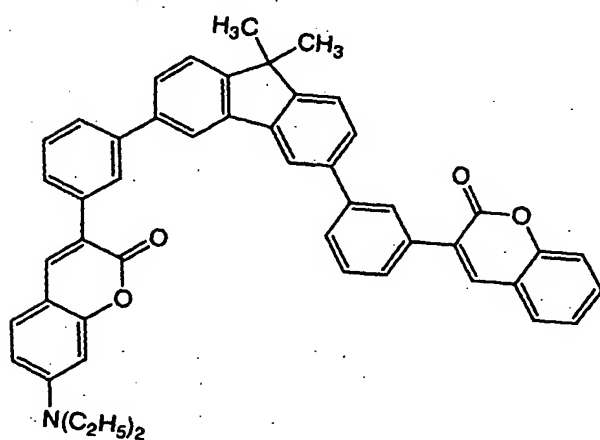
5 化学式 4 3 3 :



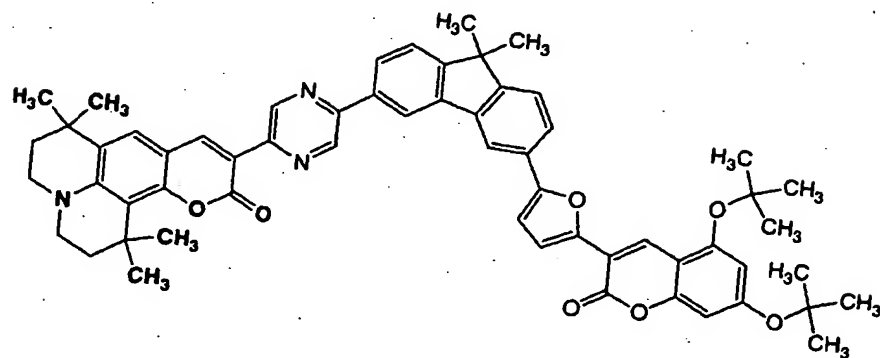
化学式 4 3 4 :



化学式 4 3 5 :

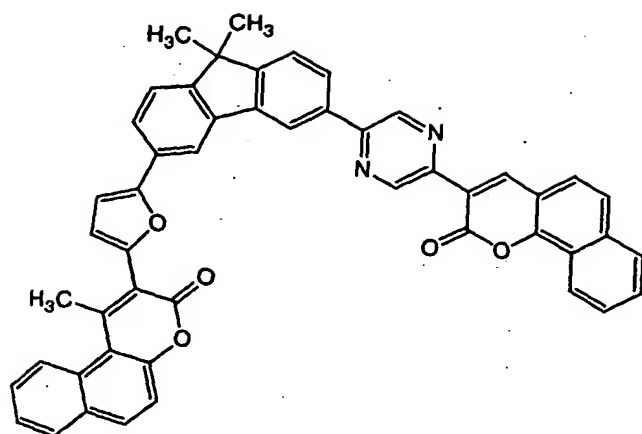


5 化学式 4 3 6 :

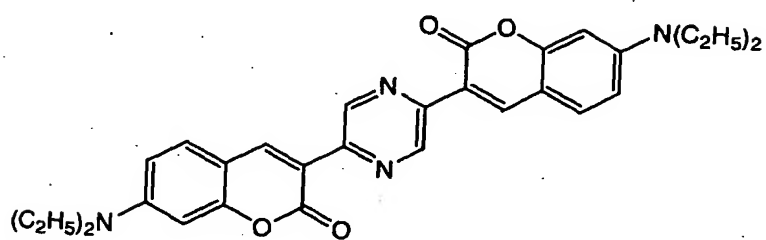




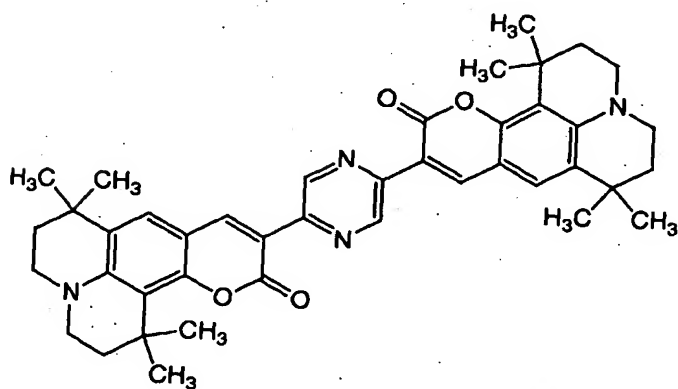
化学式 4 4 0 :



化学式 4 4 1 :

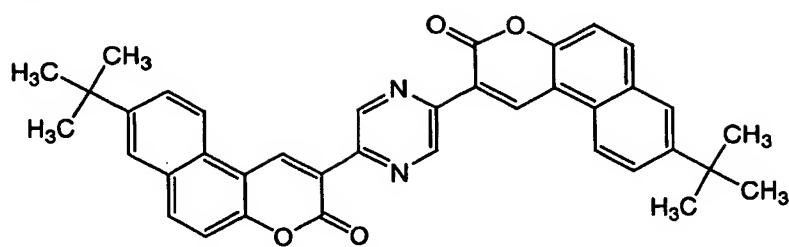


化学式 4 4 2 :

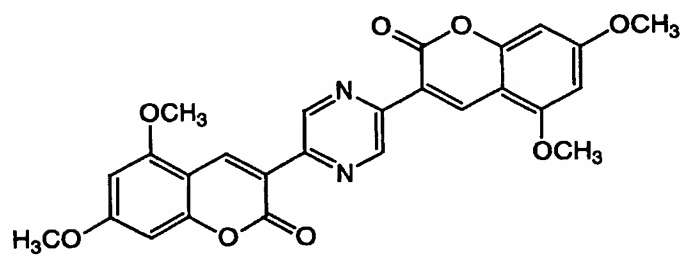


134

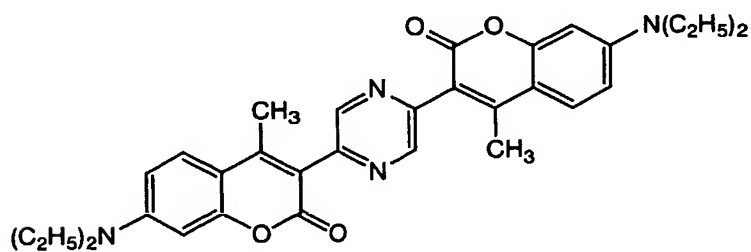
化学式 4 4 3 :



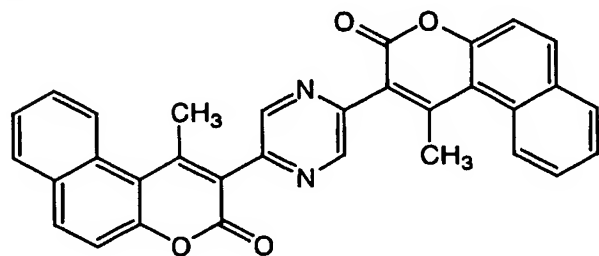
化学式 4 4 4 :



5 化学式 4 4 5 :

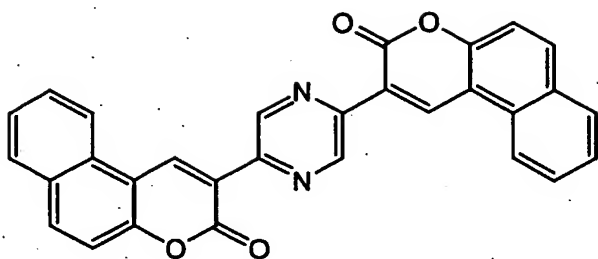


化学式 4 4 6 :

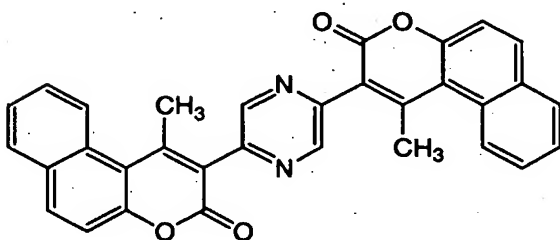




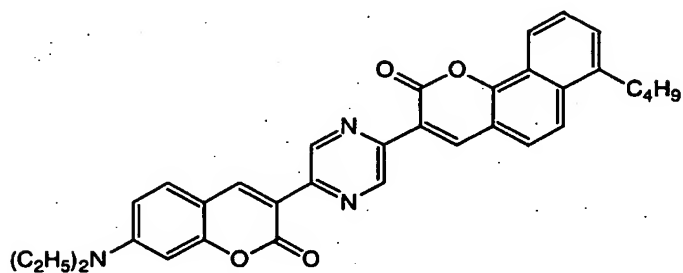
化学式 4 4 7 :



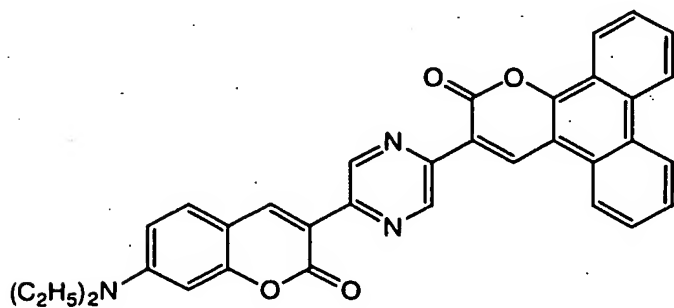
化学式 4 4 8 :



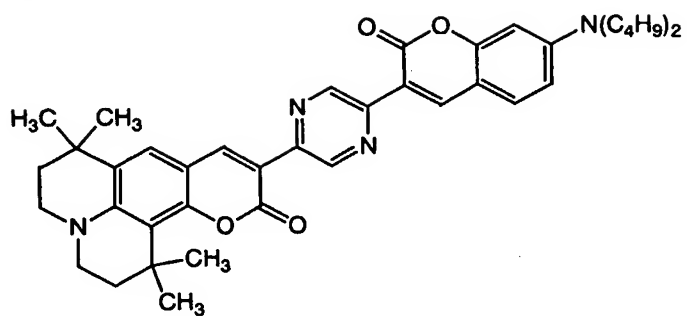
5 化学式 4 4 9 :



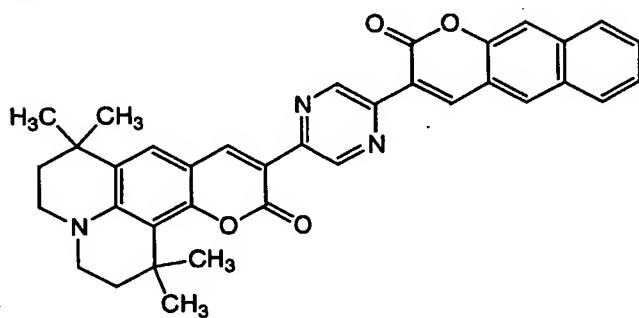
化学式 4 5 0 :



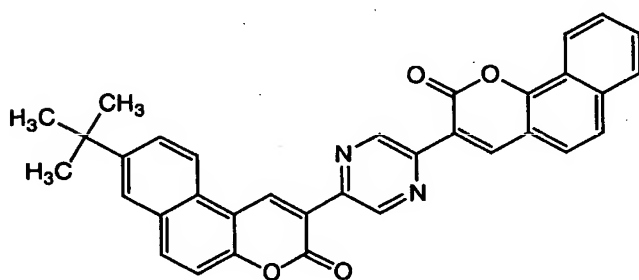
化学式 4 5 1 :



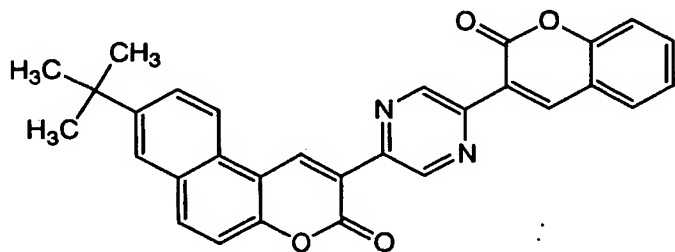
化学式 4 5 2 :



5 化学式 4 5 3 :

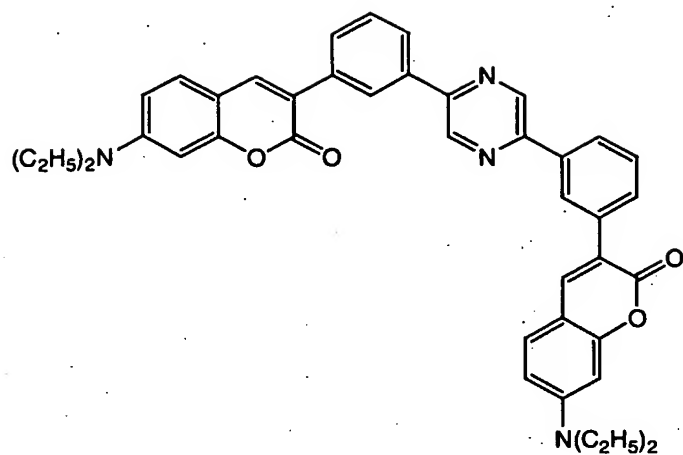


化学式 4 5 4 :

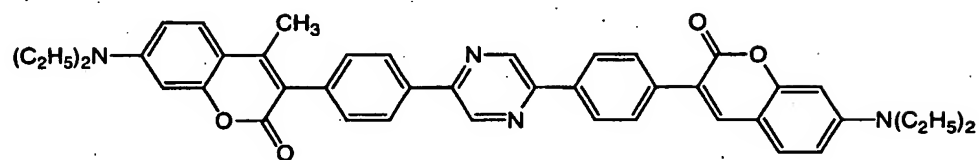


137

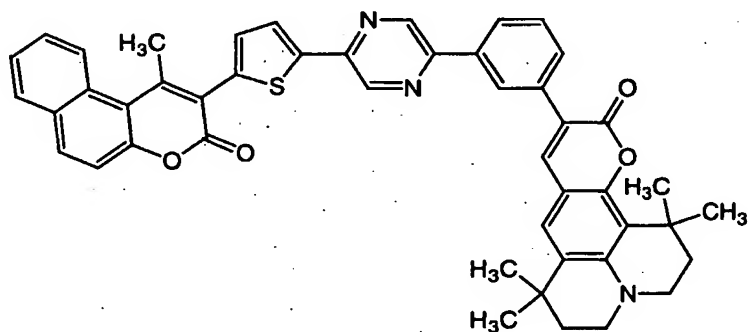
化学式 4 5 5 :



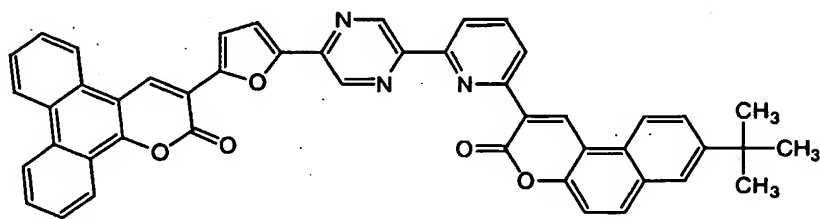
化学式 4 5 6 :



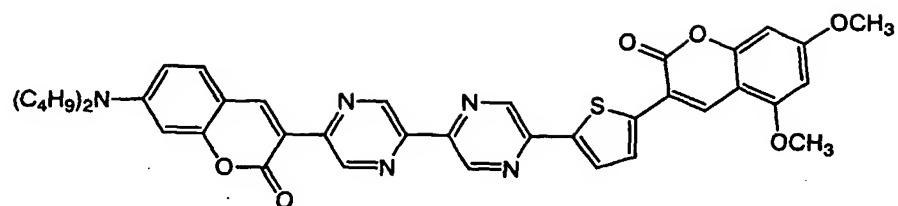
化学式 4 5 7 :



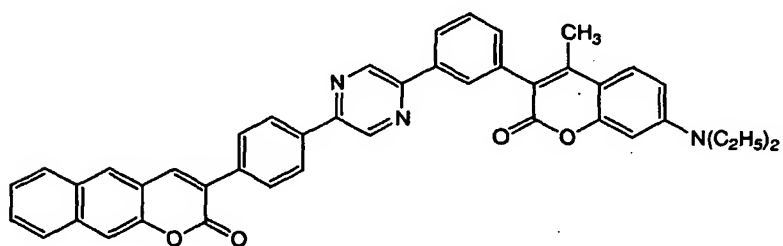
5 化学式 4 5 8 :



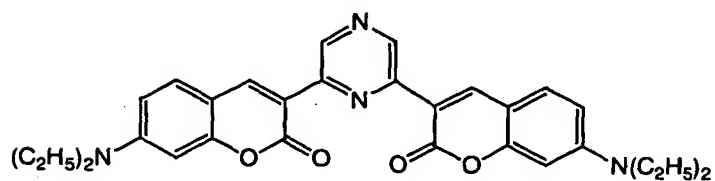
化学式 4 5 9 :



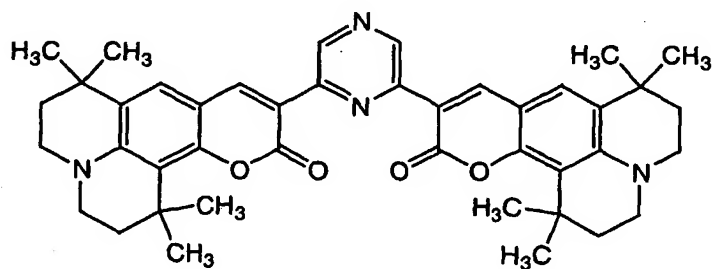
化学式 4 6 0 :



5 化学式 4 6 1 :

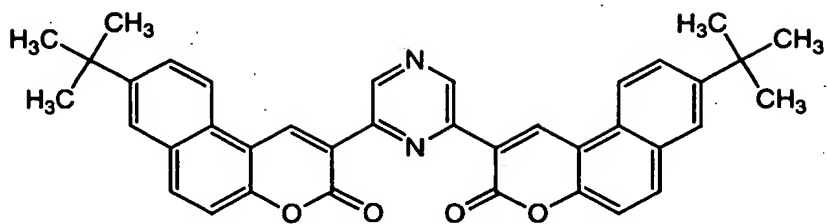


化学式 4 6 2 :

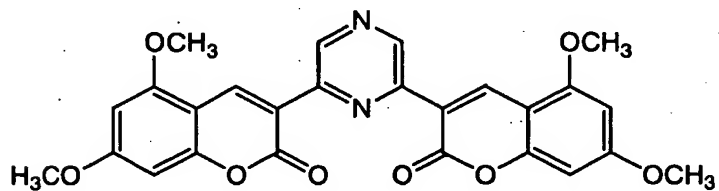


139

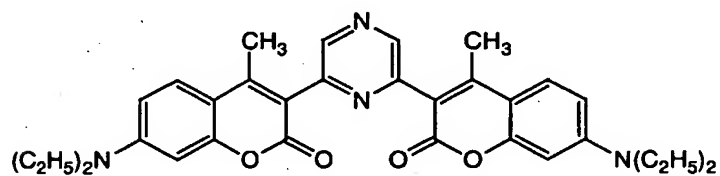
化学式 4 6 3 :



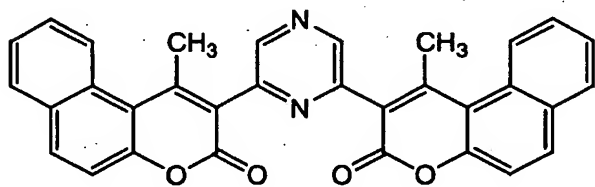
化学式 4 6 4 :



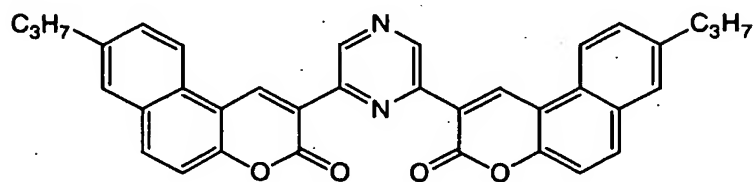
5 化学式 4 6 5 :



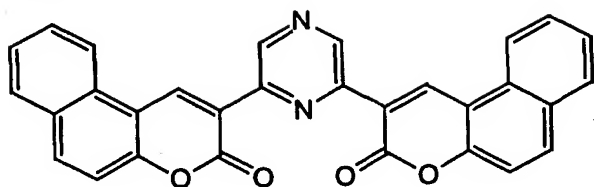
化学式 4 6 6 :



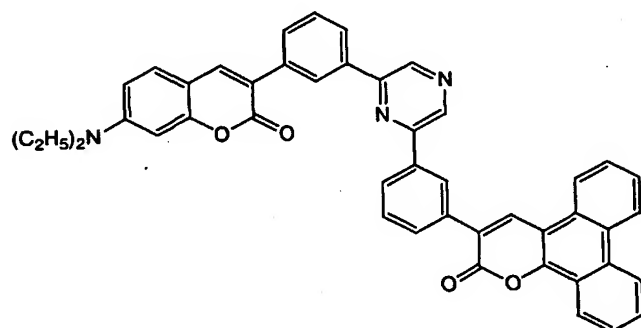
化学式 4 6 7 :



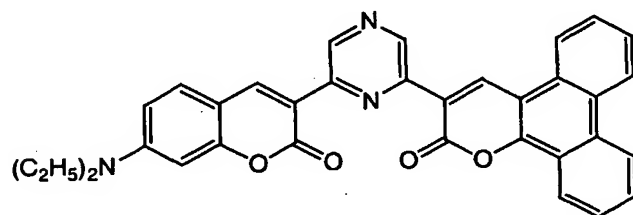
化学式 4 6 8 :



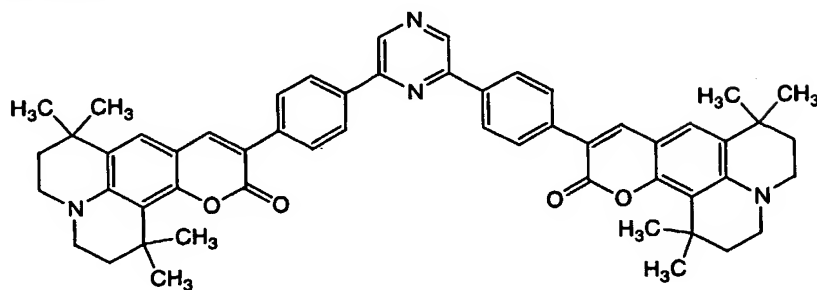
化学式 4 6 9 :



化学式 4 7 0 :

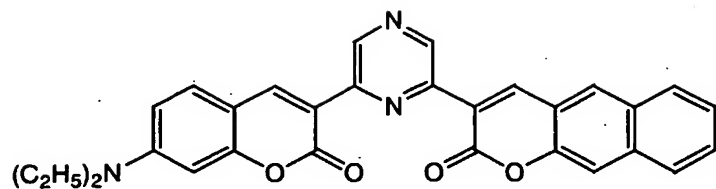


5 化学式 4 7 1 :

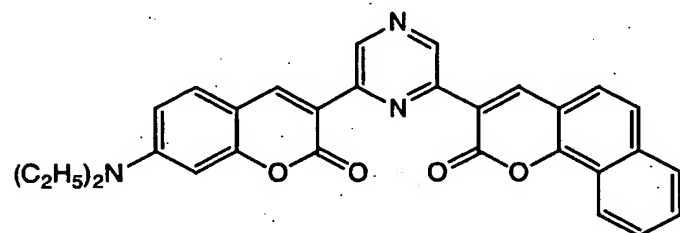


141

化学式 4 7 2 :

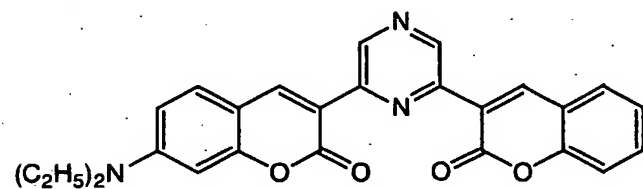


化学式 4 7 3 :

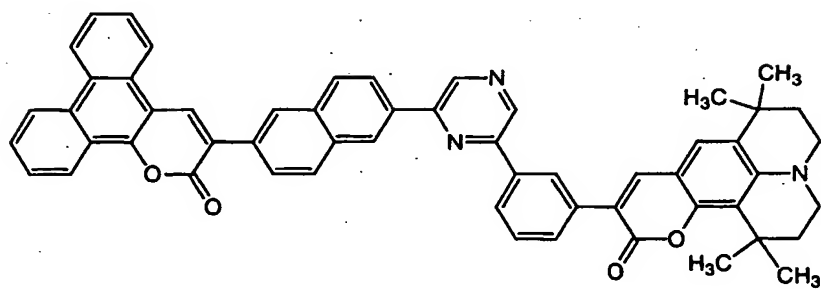


5

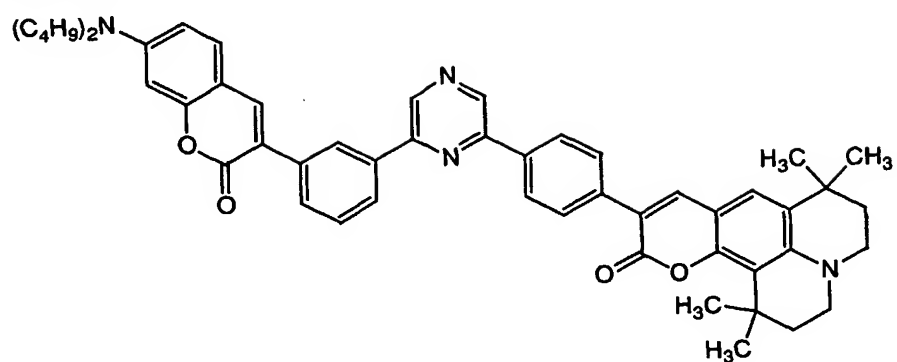
化学式 4 7 4 :



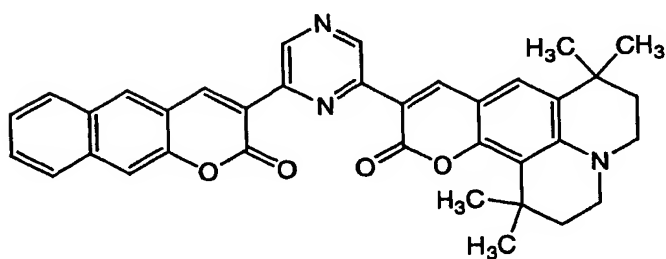
化学式 4 7 5 :



化学式 476 :

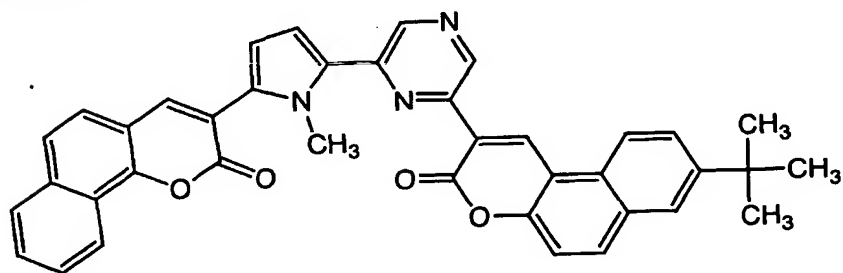


化学式 477 :



5

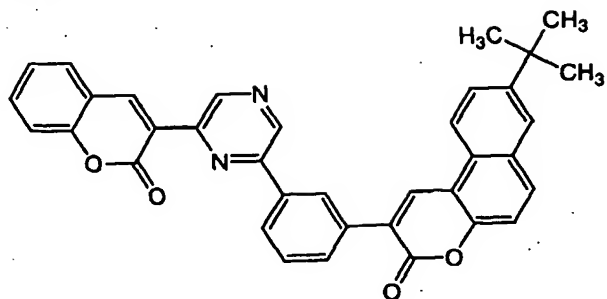
化学式 478 :



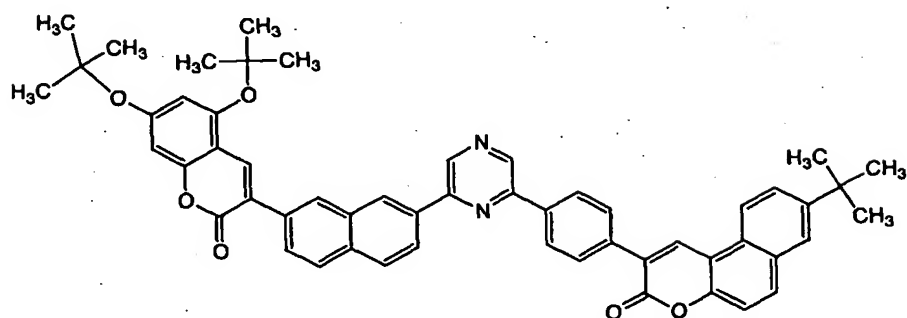


143

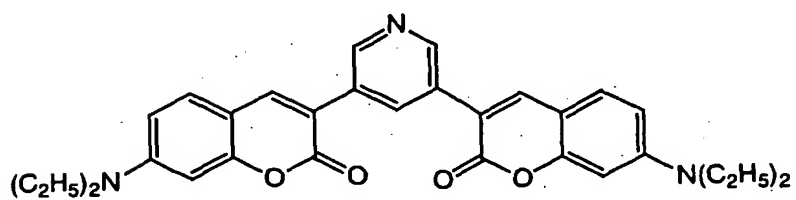
化学式 479 :



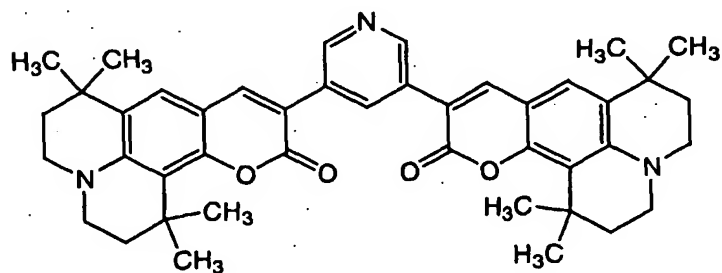
化学式 480 :



化学式 481 :

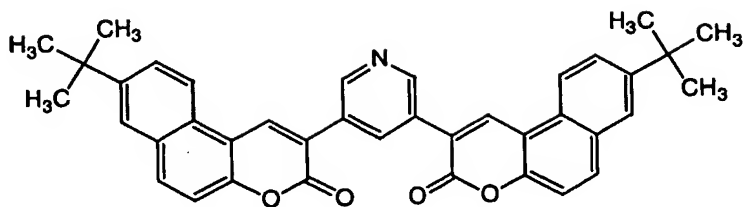


5 化学式 482 :

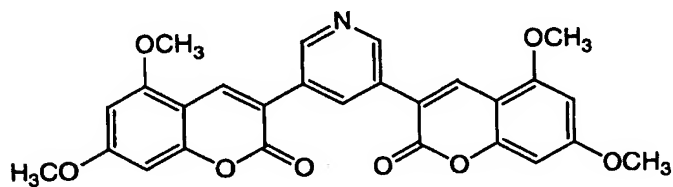


144

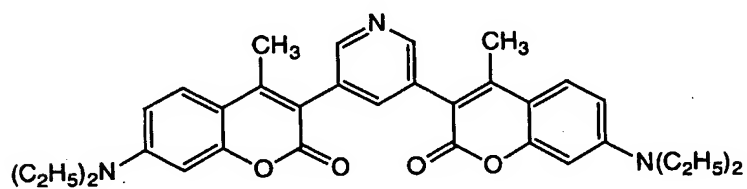
化学式 4 8 3 :



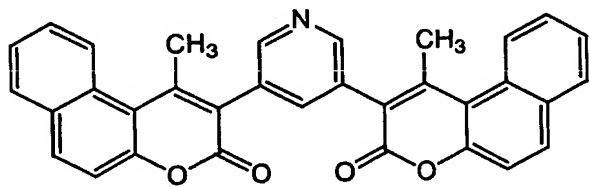
化学式 4 8 4 :



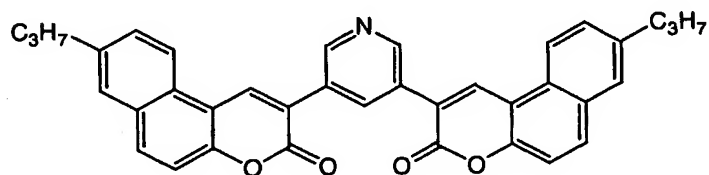
5 化学式 4 8 5 :



化学式 4 8 6 :

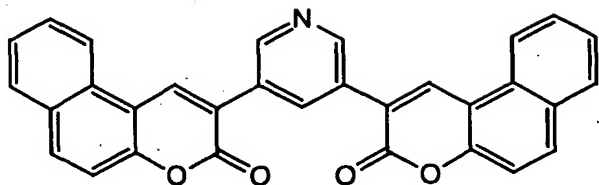


化学式 4 8 7 :

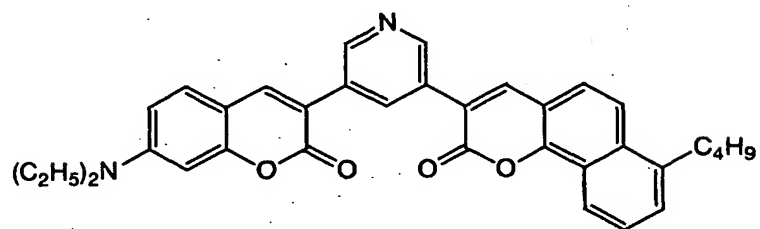


145

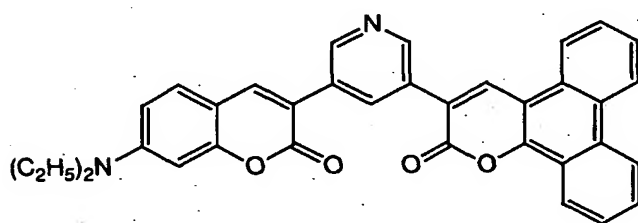
化学式 488 :



化学式 489 :

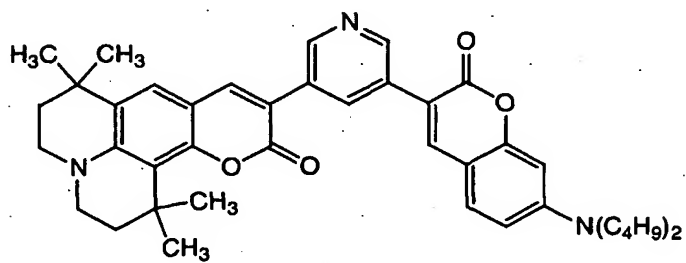


化学式 490 :

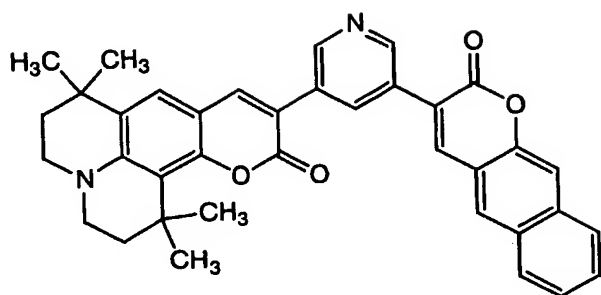


5

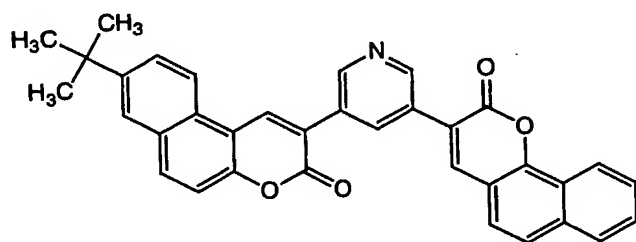
化学式 491 :



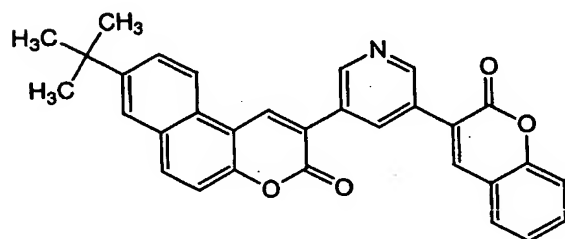
化学式 4 9 2 :



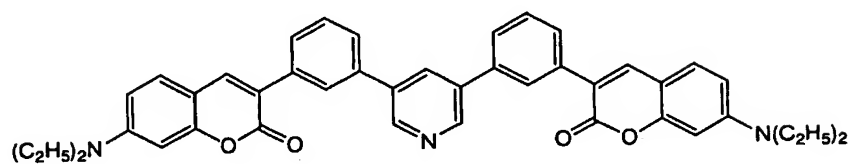
化学式 4 9 3 :



5 化学式 4 9 4 :

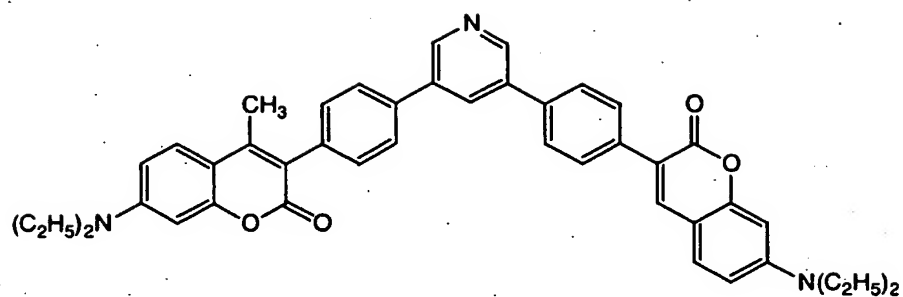


化学式 4 9 5 :

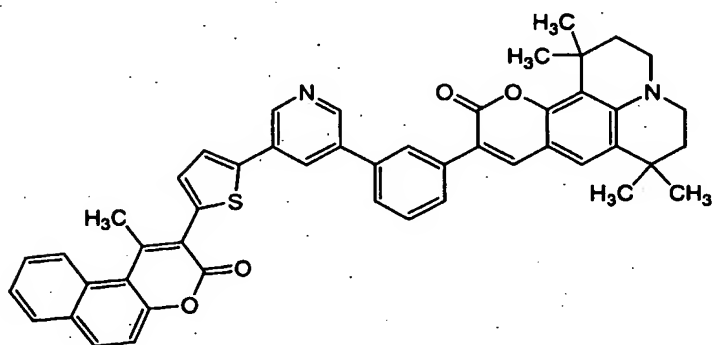


147

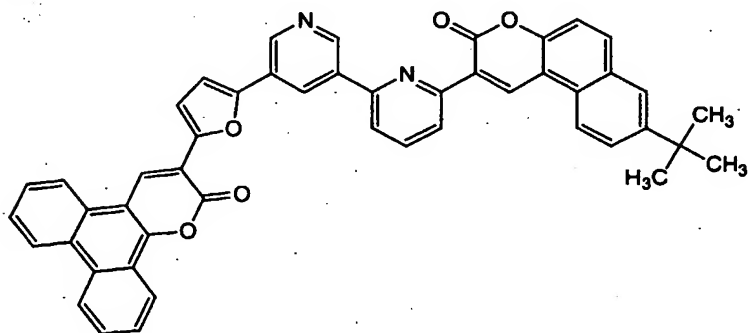
化学式 4 9 6 :



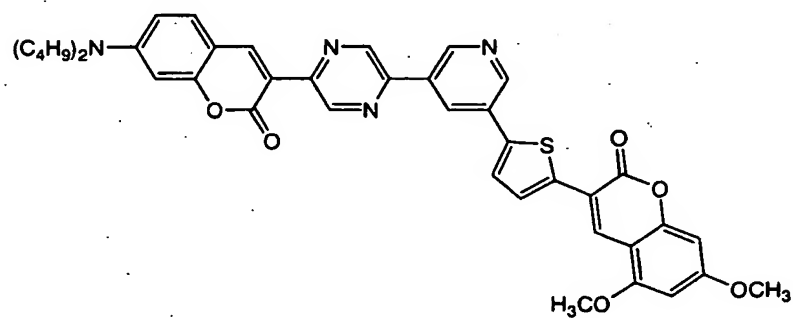
化学式 4 9 7 :



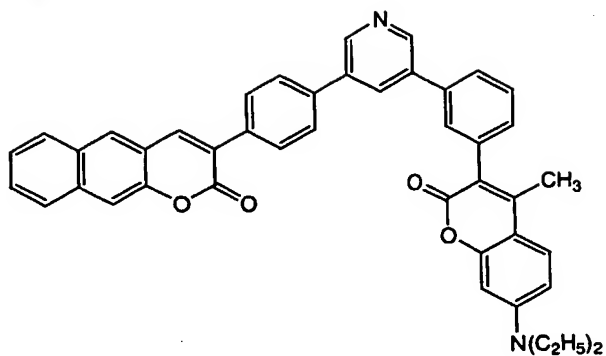
5 化学式 4 9 8 :



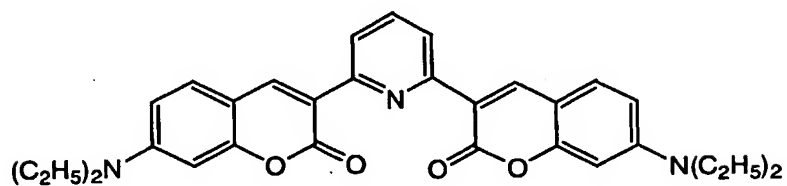
化学式 4 9 9 :



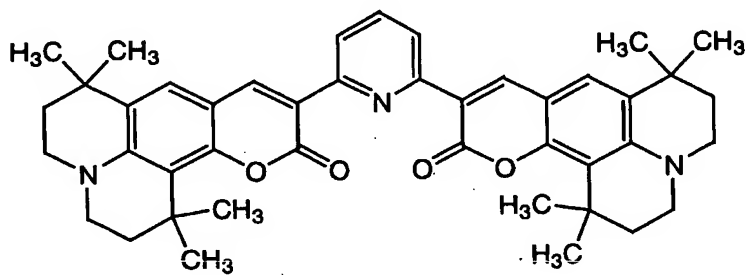
化学式 500 :



化学式 501 :

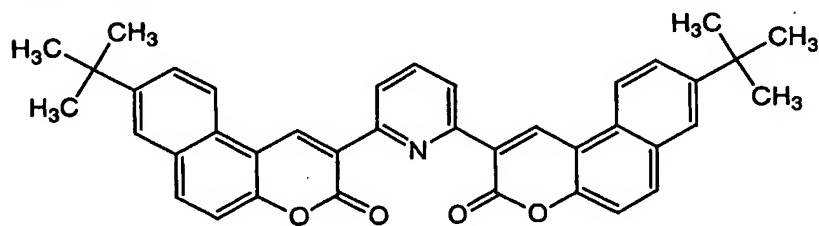


化学式 502 :

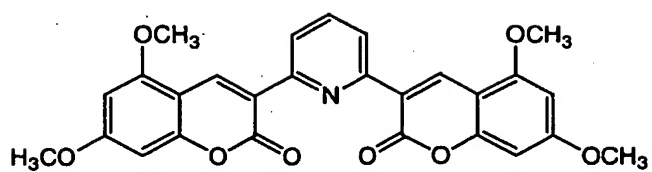


5

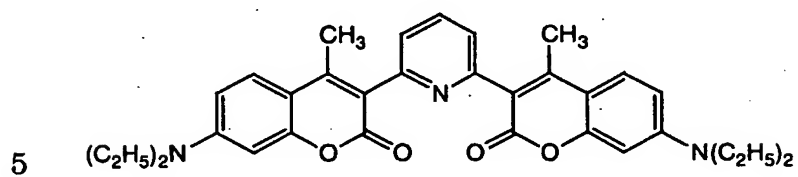
化学式 503 :



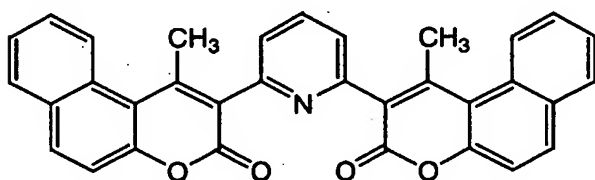
化学式 5 0 4 :



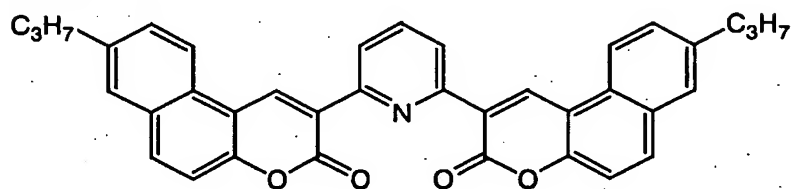
化学式 5 0 5 :



化学式 5 0 6 :

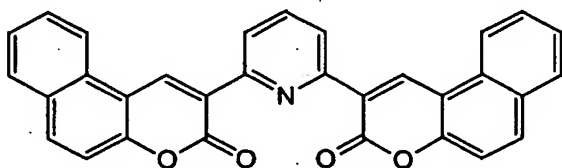


化学式 5 0 7 :

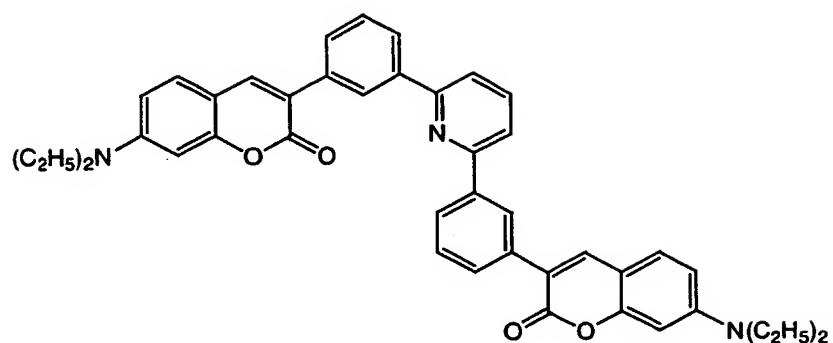


10

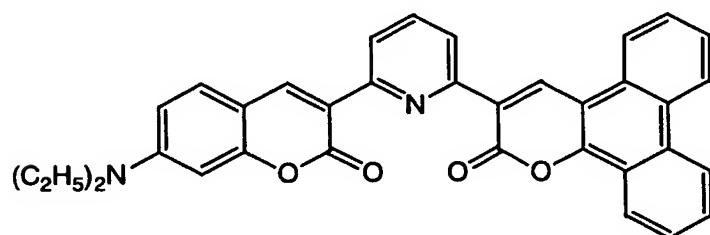
化学式 5 0 8 :



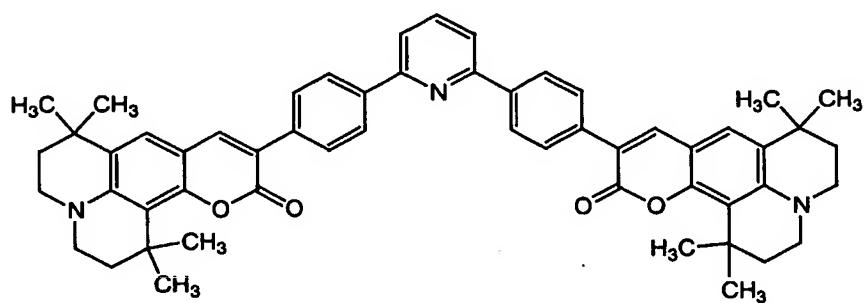
化学式 5 0 9 :



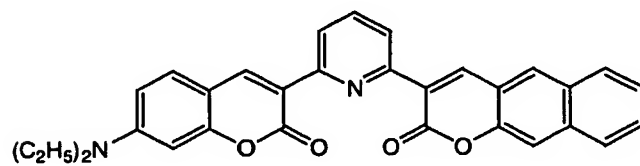
化学式 5 1 0 :



化学式 5 1 1 :



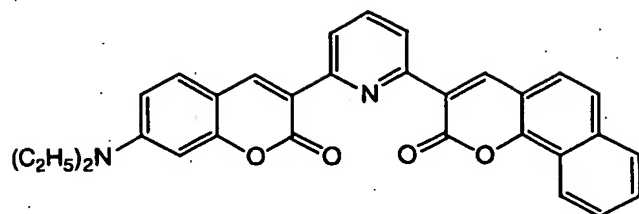
5 化学式 5 1 2 :



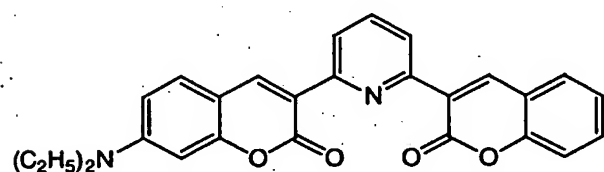


151

化学式 5 1 3 :

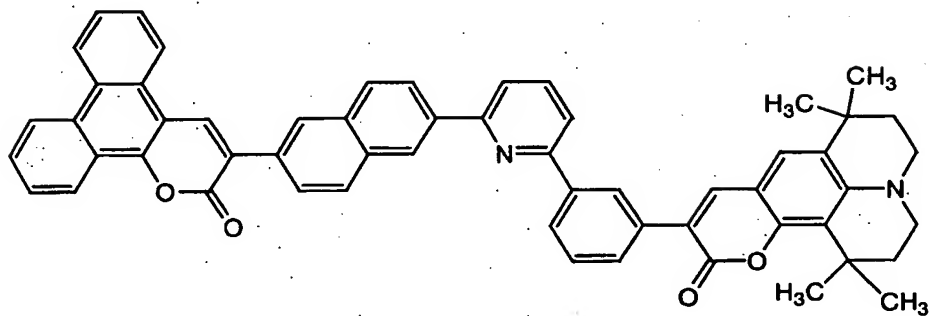


化学式 5 1 4 :

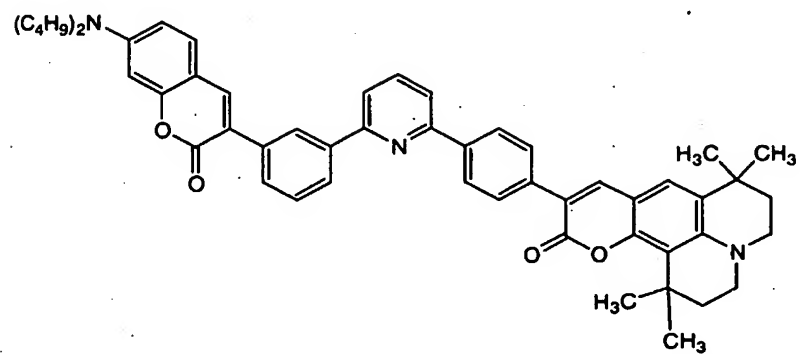


5

化学式 5 1 5 :



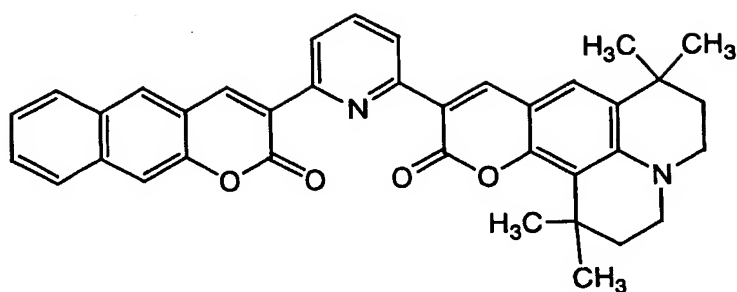
化学式 5 1 6 :



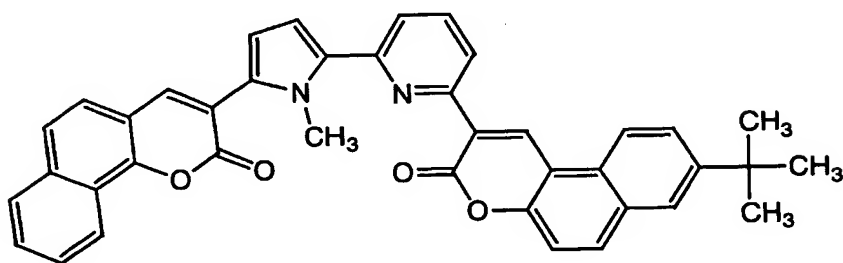
10

152

化学式 5 1 7 :

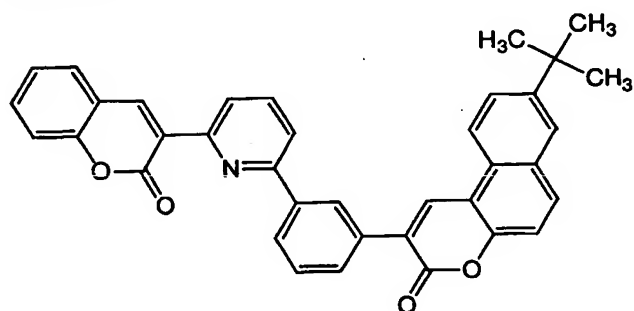


化学式 5 1 8 :

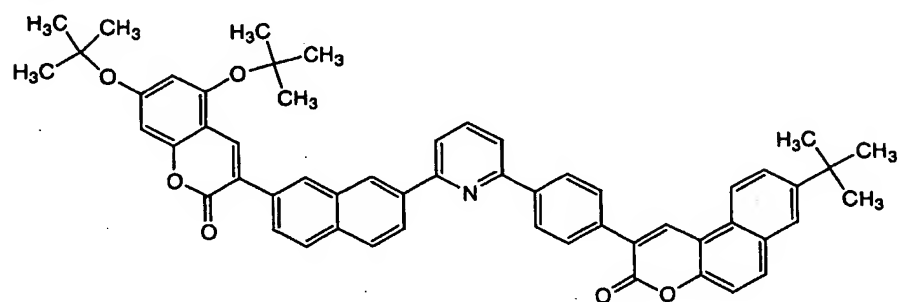


5

化学式 5 1 9 :

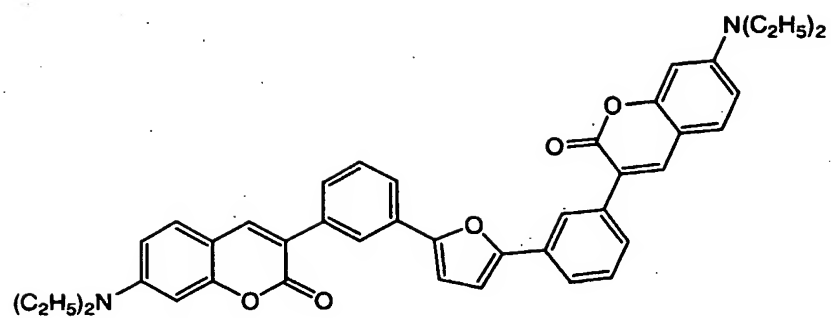


化学式 5 2 0 :

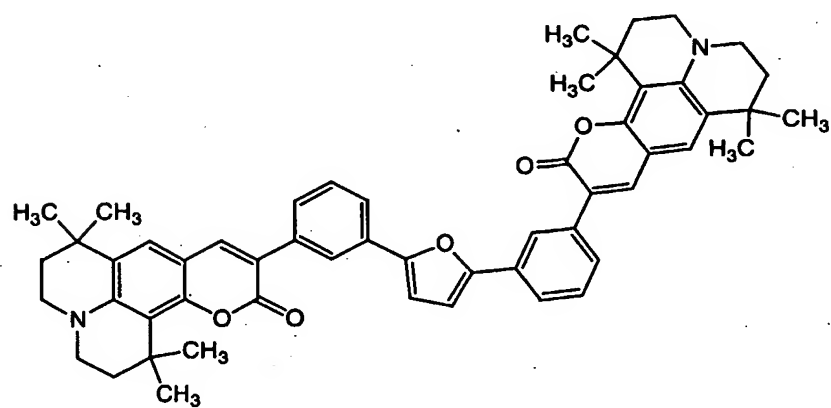


153

化学式 5 2 1 :

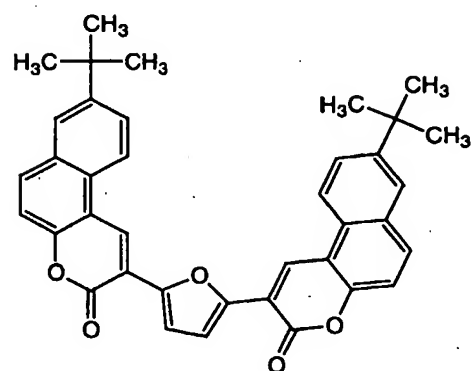


化学式 5 2 2 :



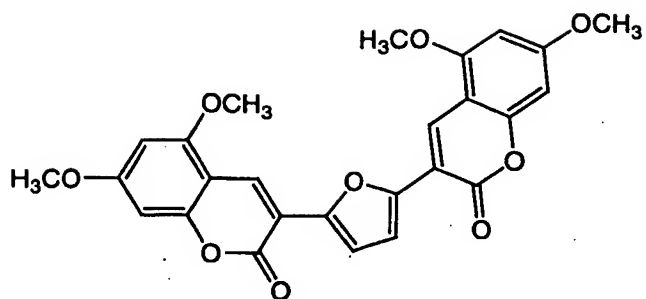
5

化学式 5 2 3 :

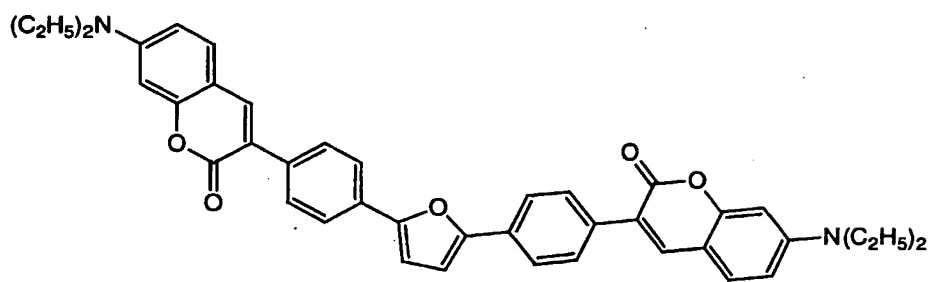


154

化学式 5 2 4 :

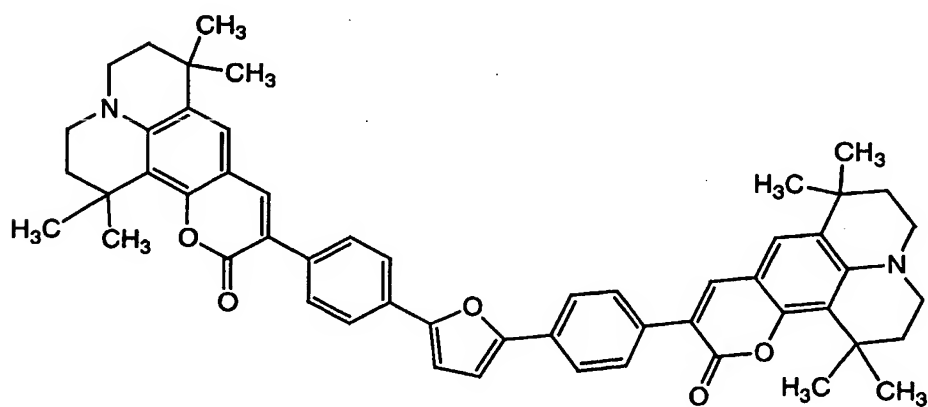


化学式 5 2 5 :

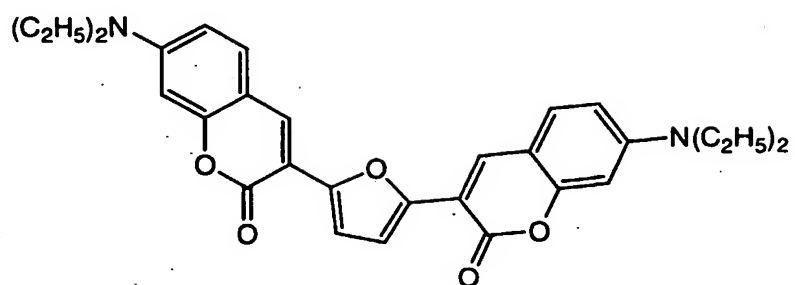


5

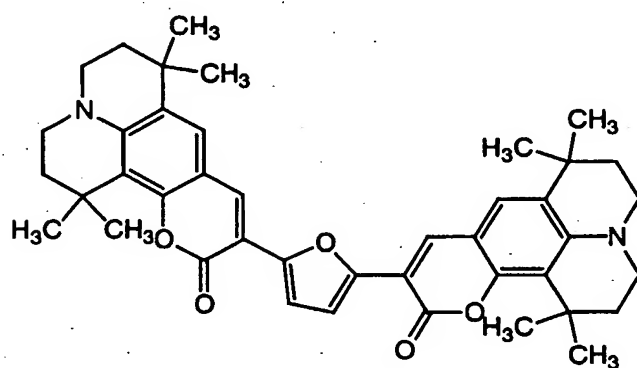
化学式 5 2 6 :



化学式 5 2 7 :

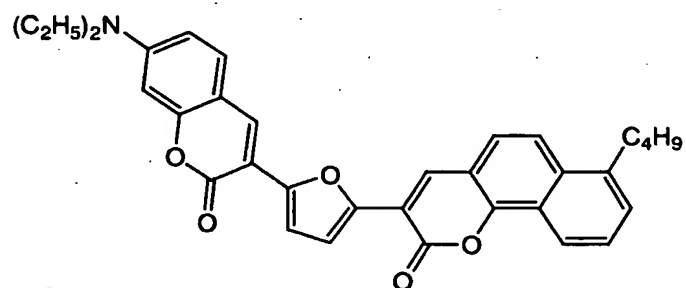


化学式 5 2 8 :



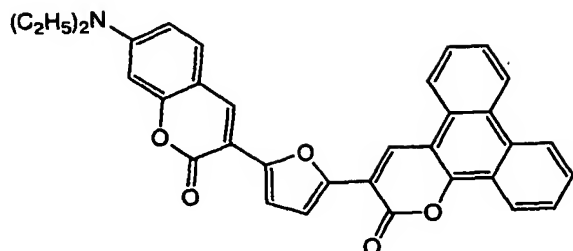
5

化学式 5 2 9 :



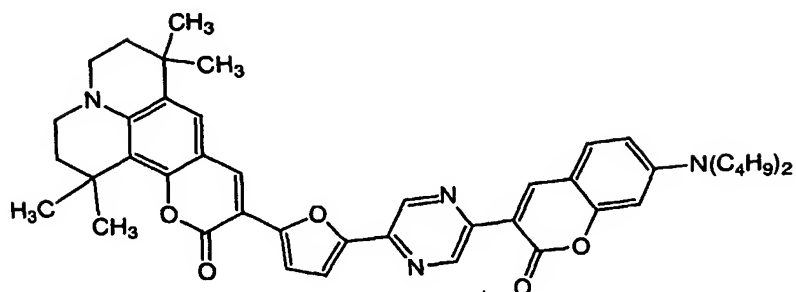
156

化学式 5 3 0 :

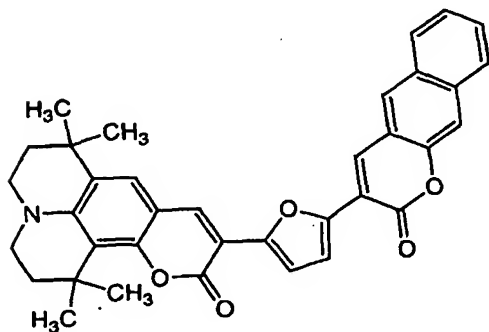


化学式 5 3 1 :

5

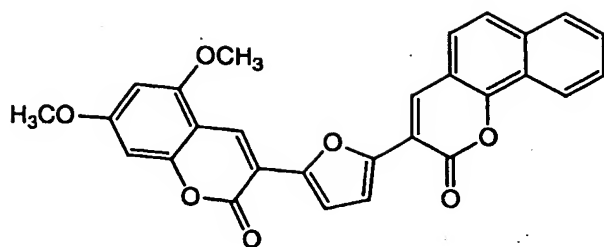


化学式 5 3 2 :

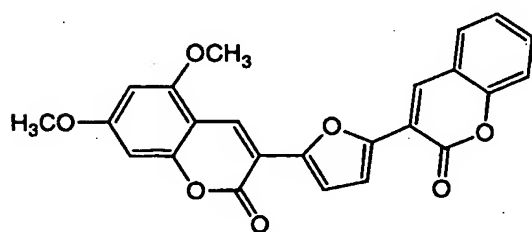


157

化学式 5 3 3 :

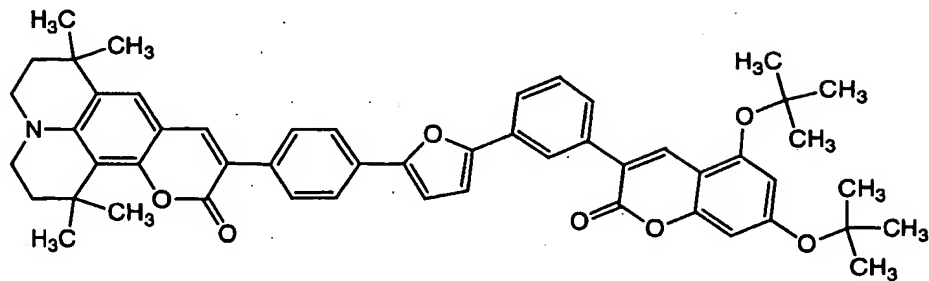


化学式 5 3 4 :

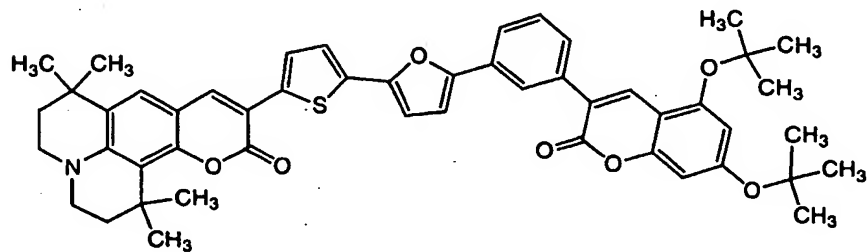


5

化学式 5 3 5 :

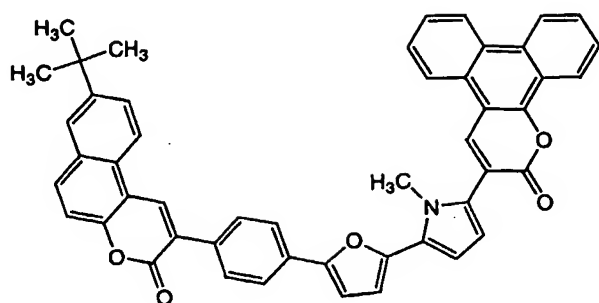


10 化学式 5 3 6 :

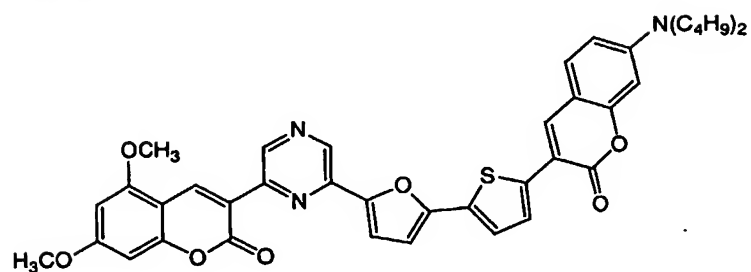


158

化学式 5 3 7 :

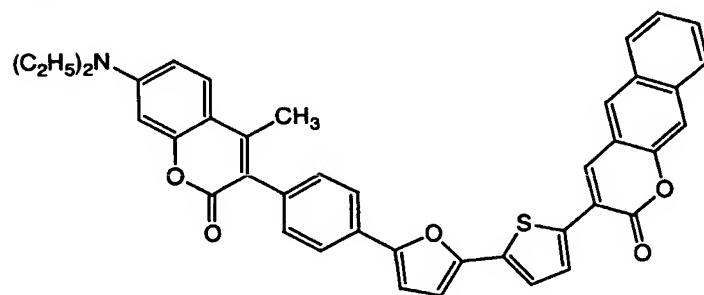


化学式 5 3 8 :

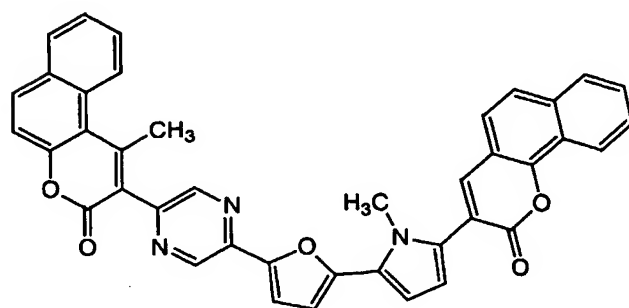


5

化学式 5 3 9 :



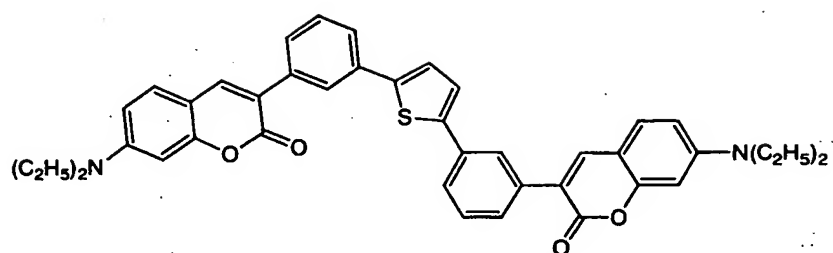
化学式 5 4 0 :



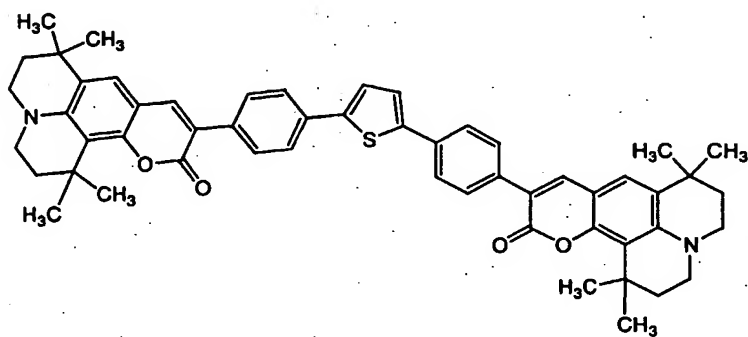


159

化学式 5 4 1 :

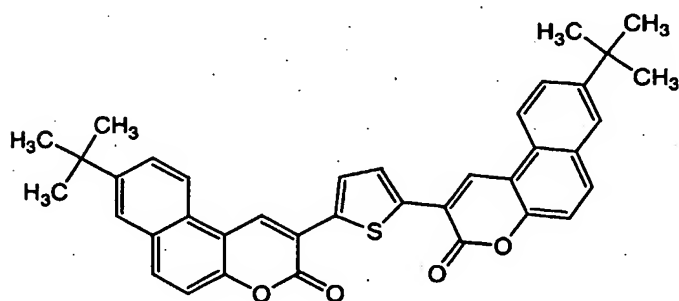


化学式 5 4 2 :

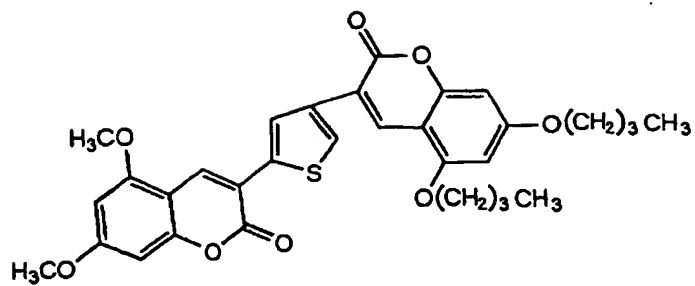


5

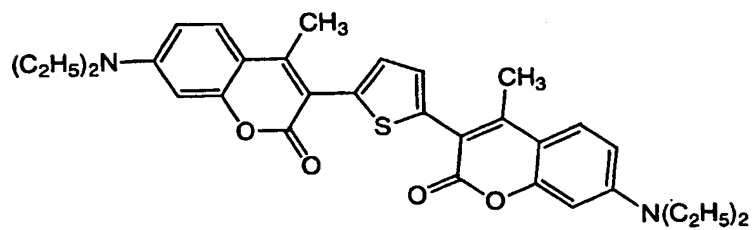
化学式 5 4 3 :



化学式 5 4 4 :

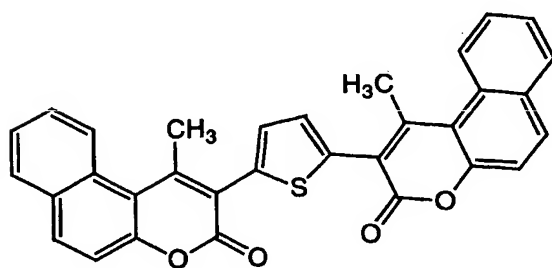


化学式 5 4 5 :



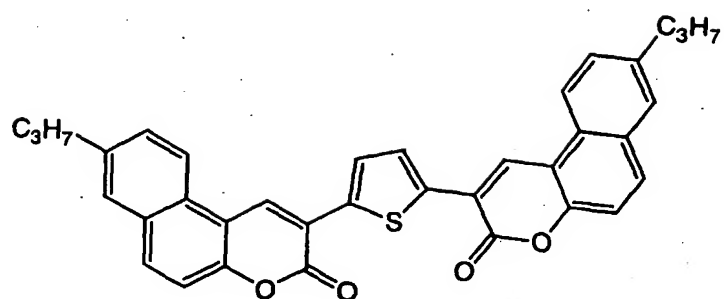
5

化学式 5 4 6 :

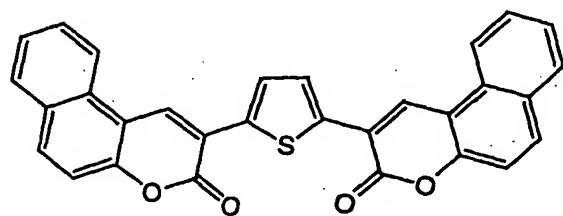


161

化学式 5 4 7 :

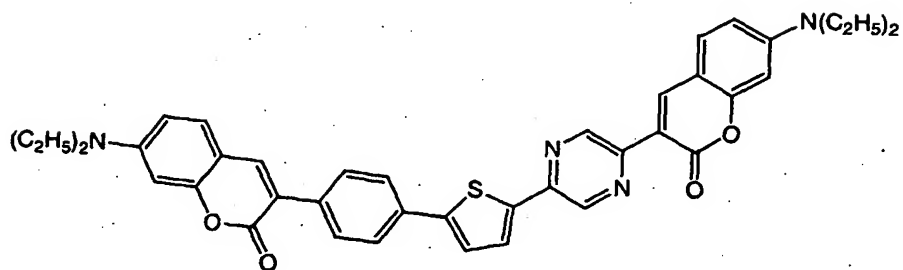


化学式 5 4 8 :

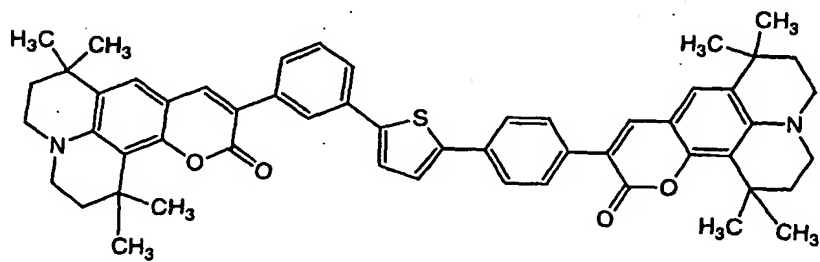


5

化学式 5 4 9 :



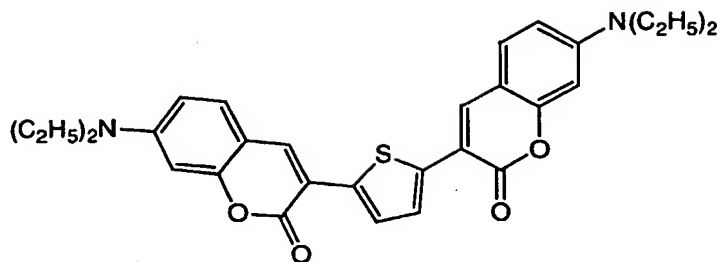
化学式 5 5 0 :



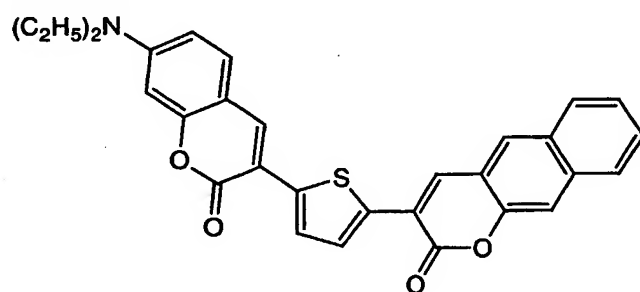
10

162

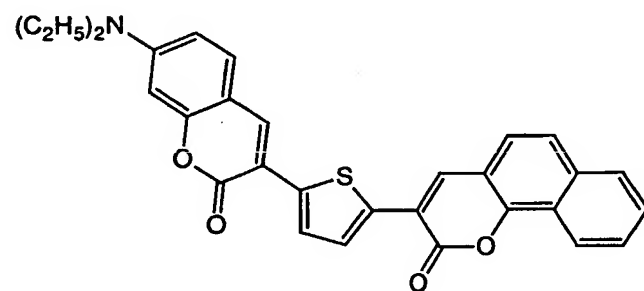
化学式 5 5 1 :



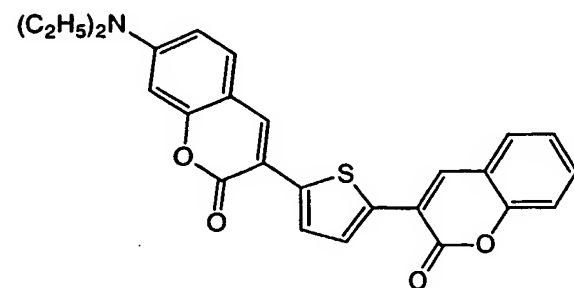
化学式 5 5 2 :



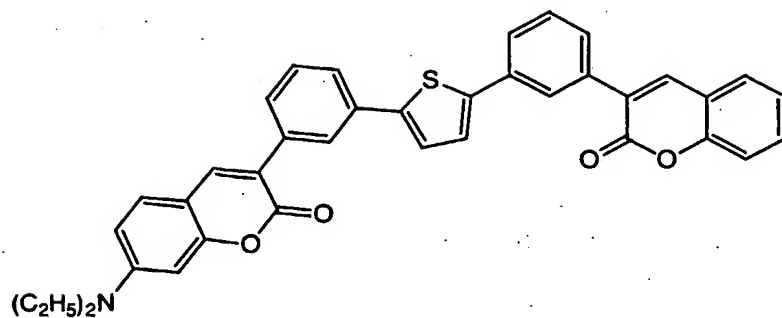
5 化学式 5 5 3 :



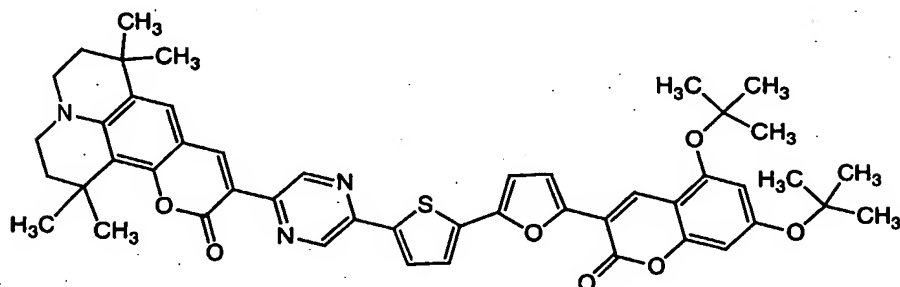
化学式 5 5 4 :



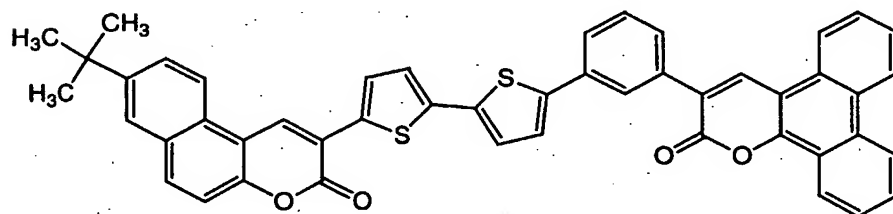
化学式 5 5 5 :



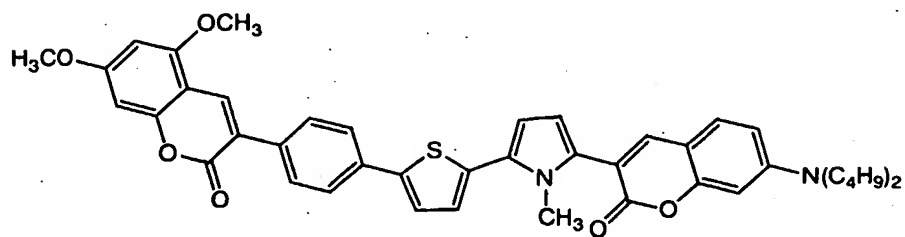
化学式 5 5 6 :



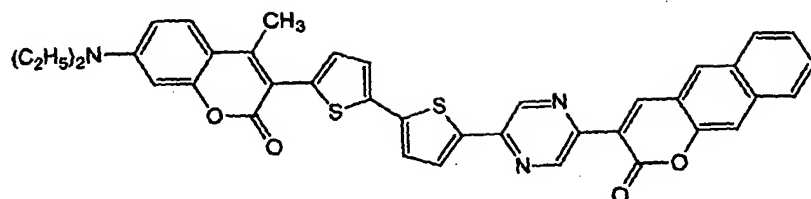
5 化学式 5 5 7 :



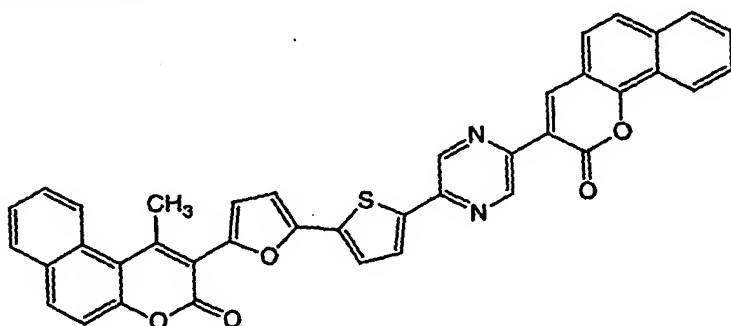
化学式 5 5 8 :



化学式 5 5 9 :

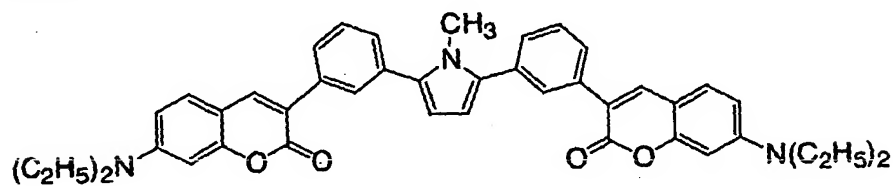


化学式 5 6 0 :

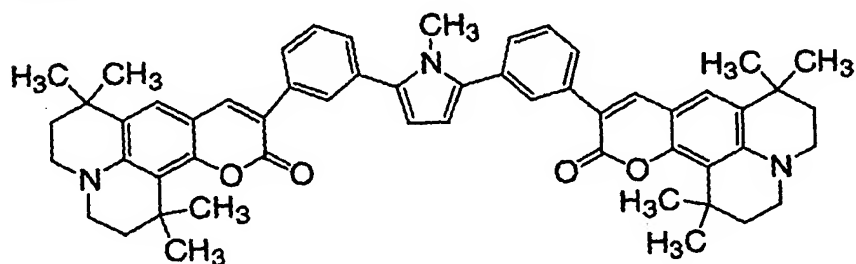


5

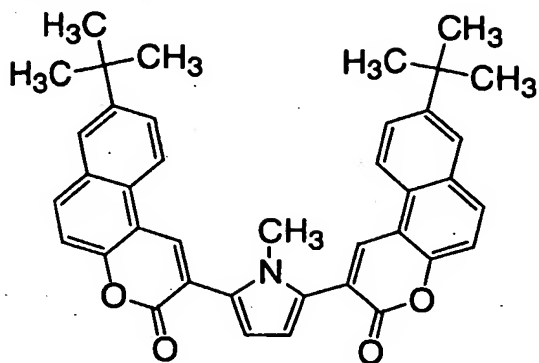
化学式 5 6 1 :



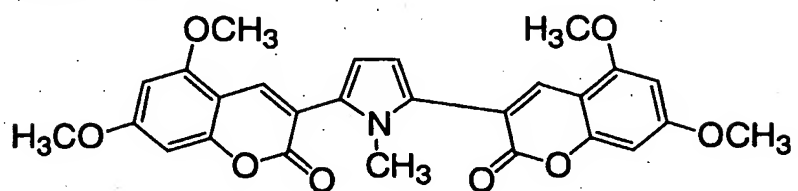
化学式 5 6 2 :



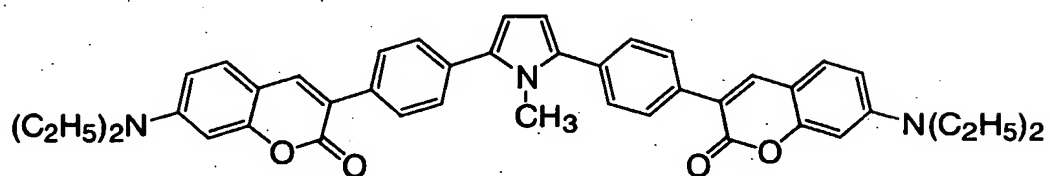
化学式 563 :



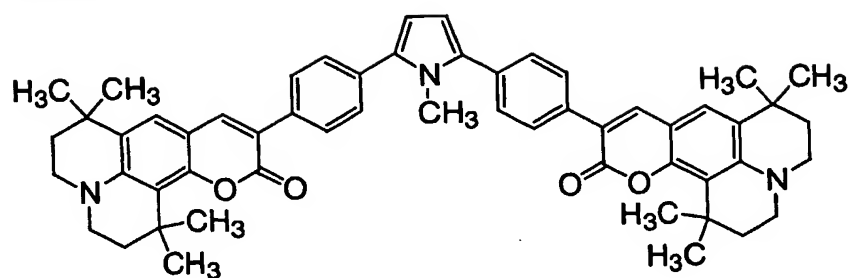
化学式 564 :



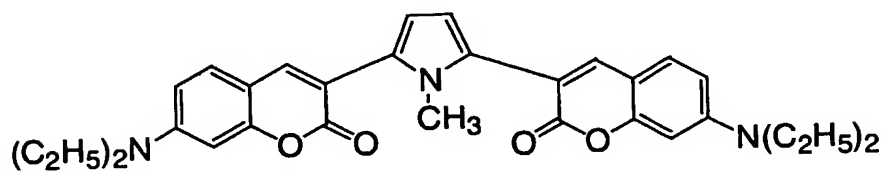
5 化学式 565 :



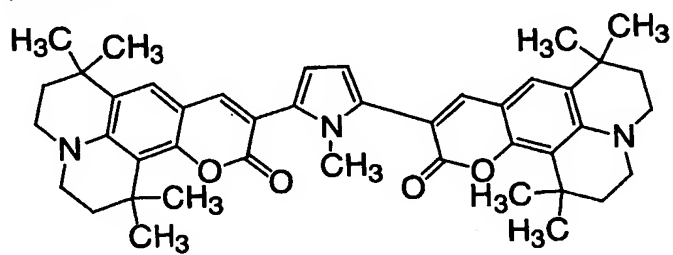
化学式 5 6 6 :



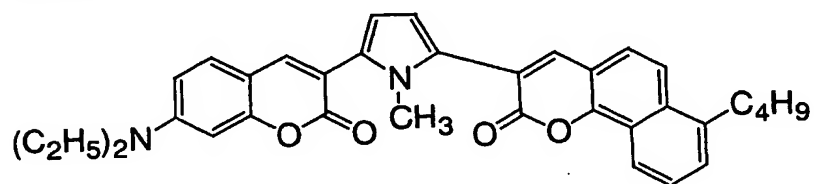
化学式 5 6 7 :



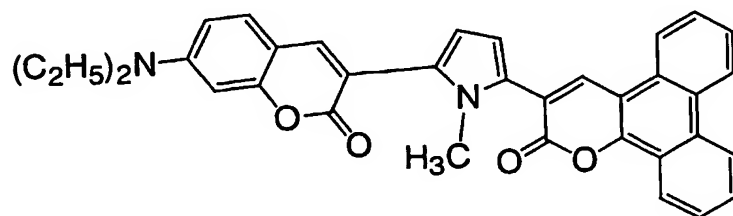
5 化学式 5 6 8 :



化学式 5 6 9 :

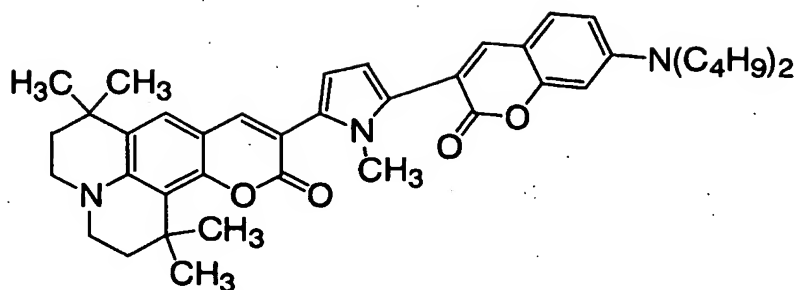


化学式 5 7 0 :

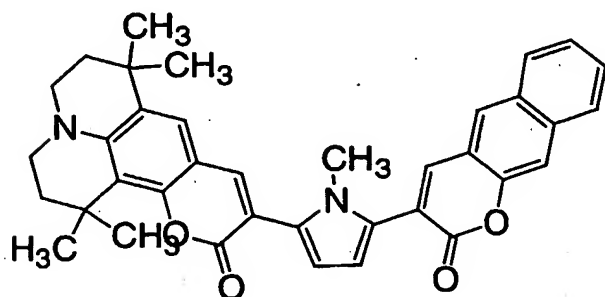




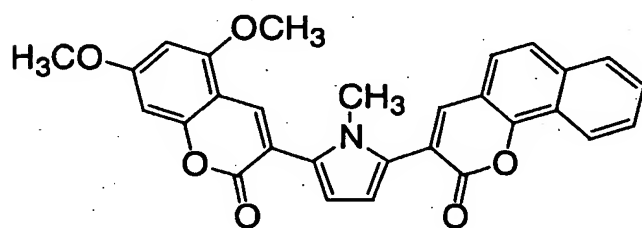
化学式 5 7 1 :



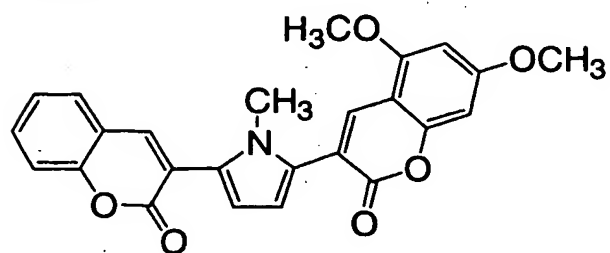
化学式 5 7 2 :



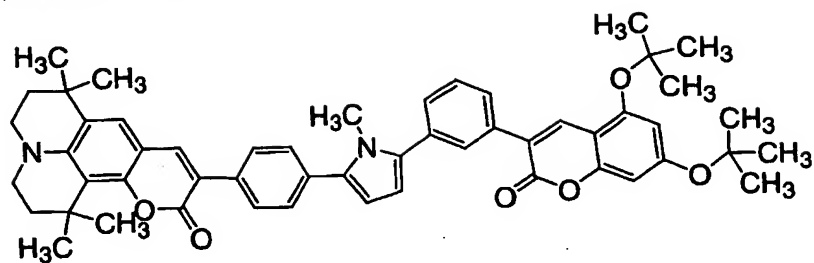
5 化学式 5 7 3 :



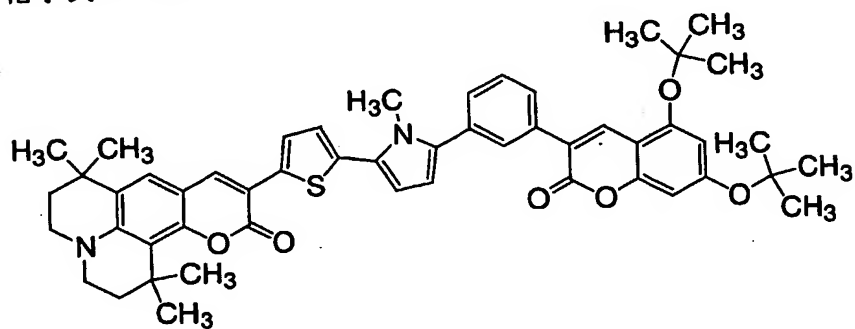
化学式 5 7 4 :



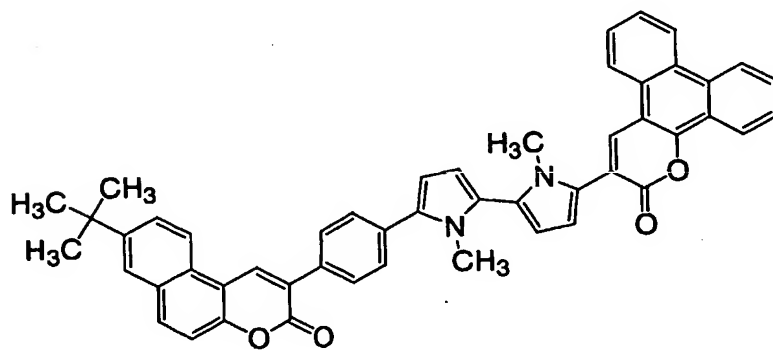
化学式 575 :



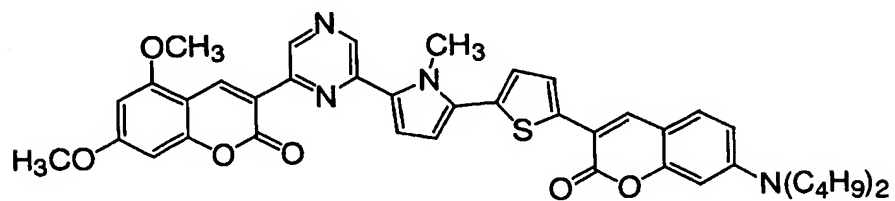
化学式 576 :



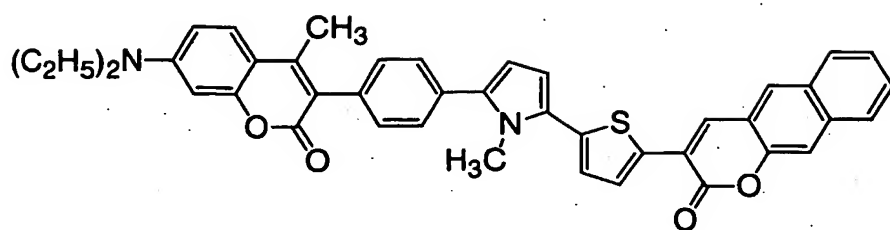
5 化学式 577 :



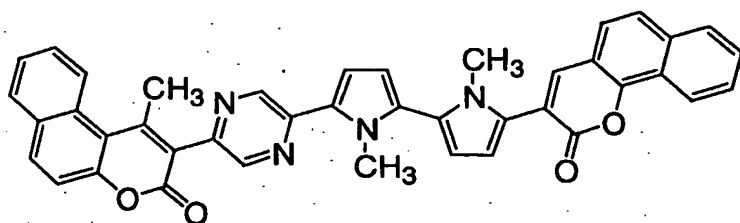
化学式 578 :



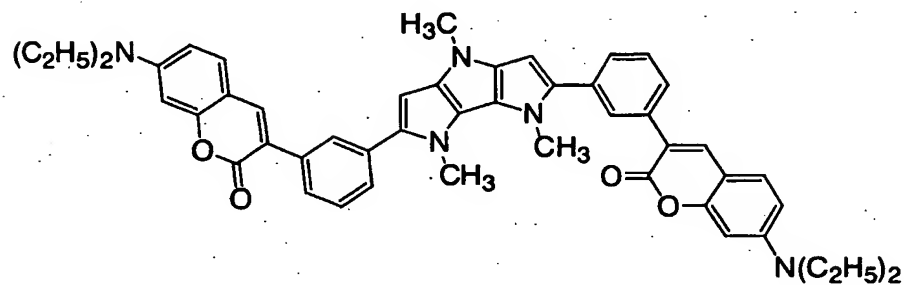
化学式 579 :



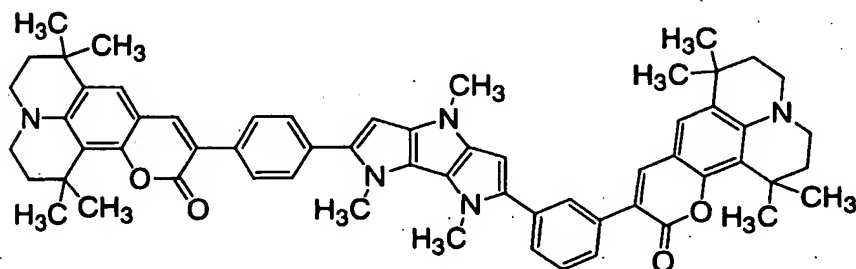
化学式 580 :



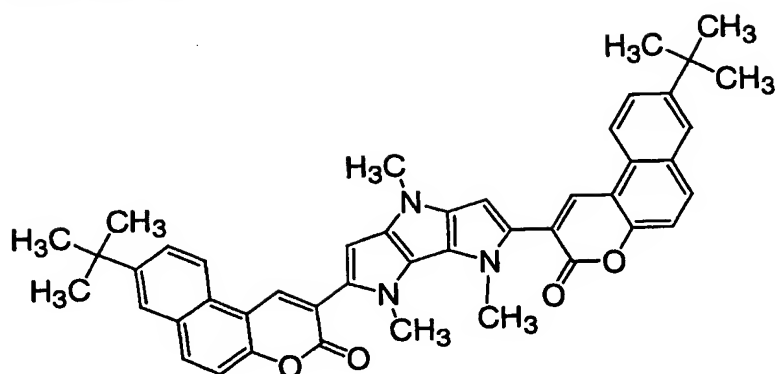
5 化学式 581 :



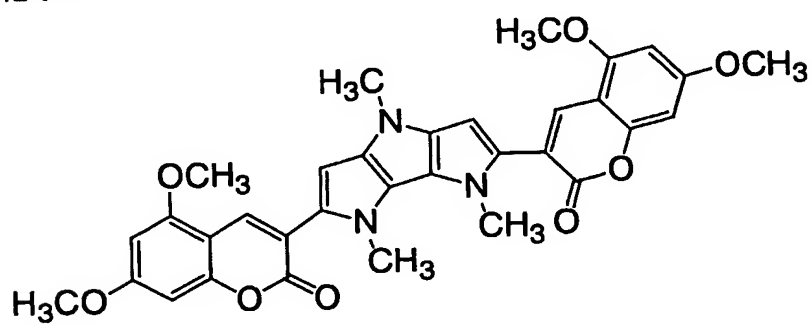
化学式 582 :



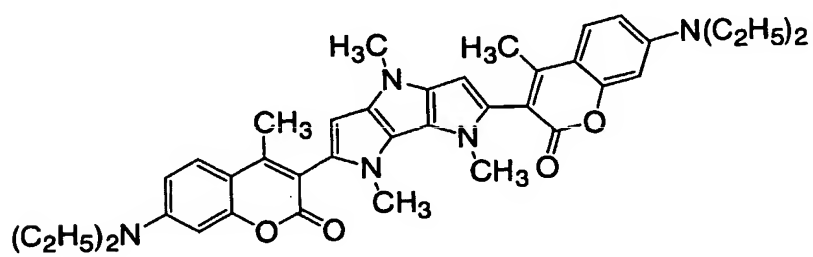
化学式 583 :



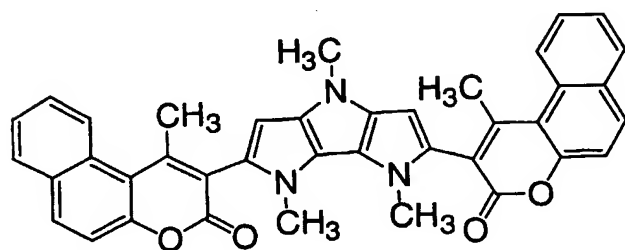
化学式 584 :



5 化学式 585 :

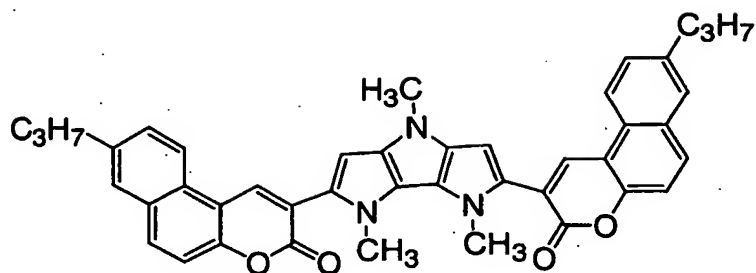


化学式 586 :

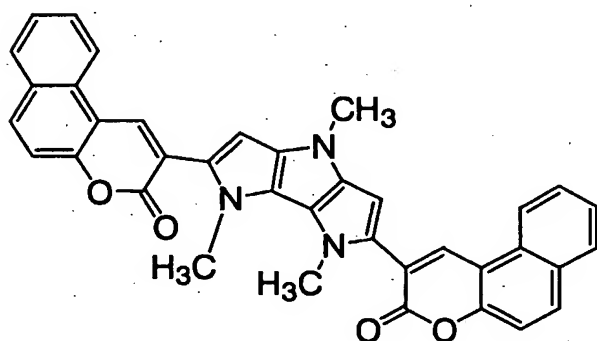


171

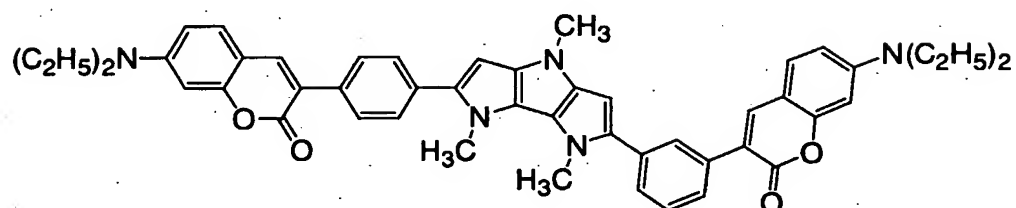
化学式 587 :



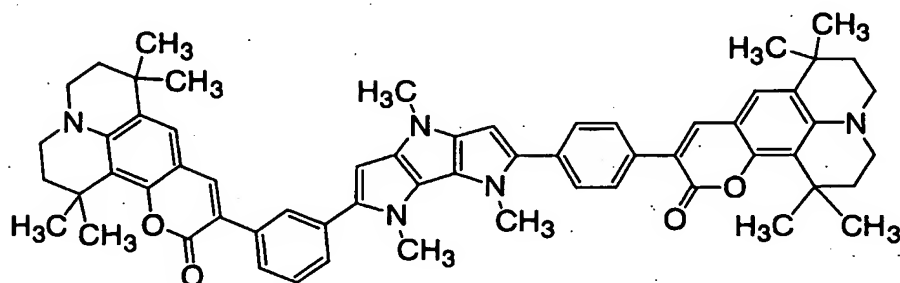
化学式 588 :



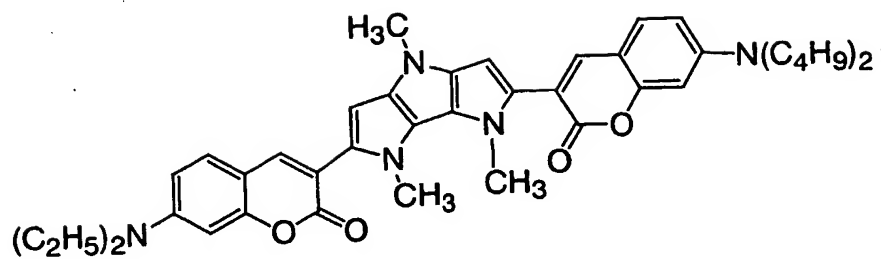
5 化学式 589 :



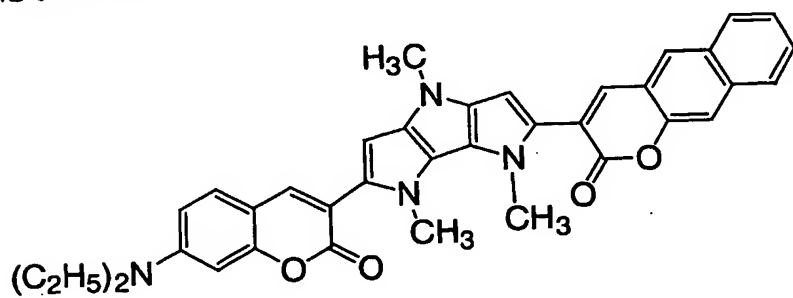
化学式 590 :



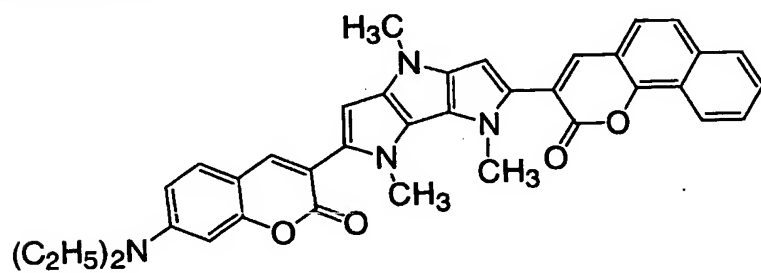
化学式 5 9 1 :



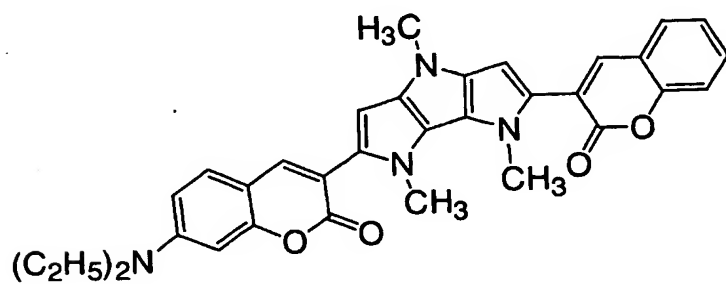
化学式 5 9 2 :



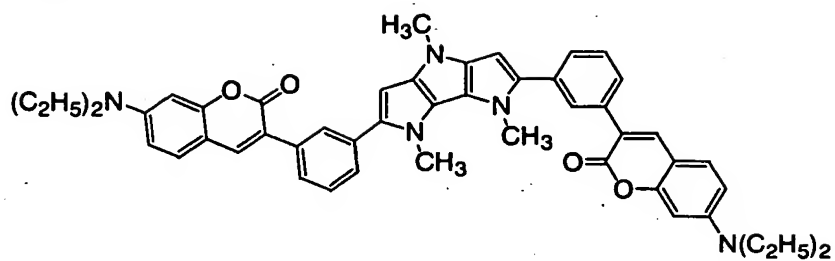
5 化学式 5 9 3 :



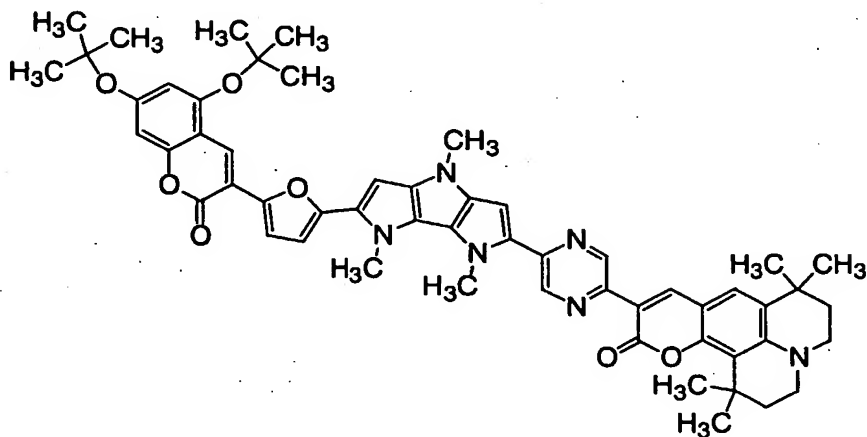
化学式 5 9 4 :



化学式 595 :

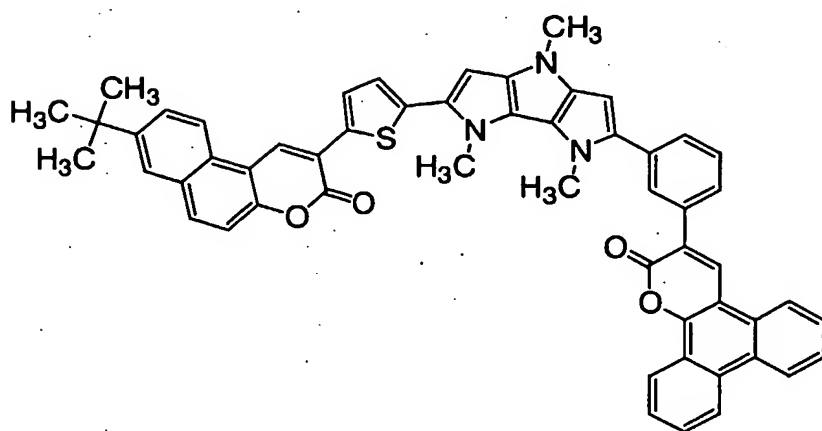


化学式 596 :

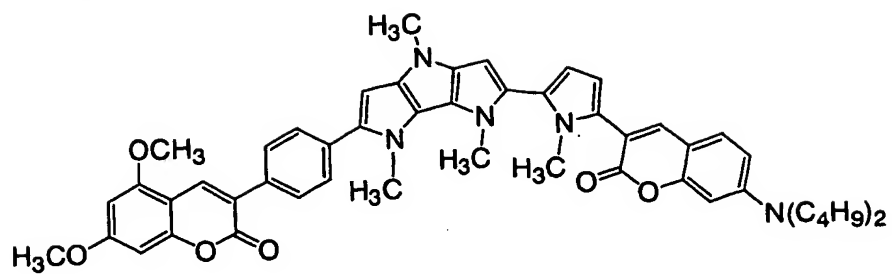


5

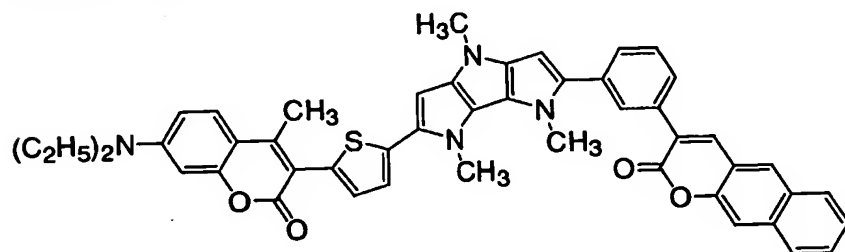
化学式 597 :



化学式 5 9 8 :

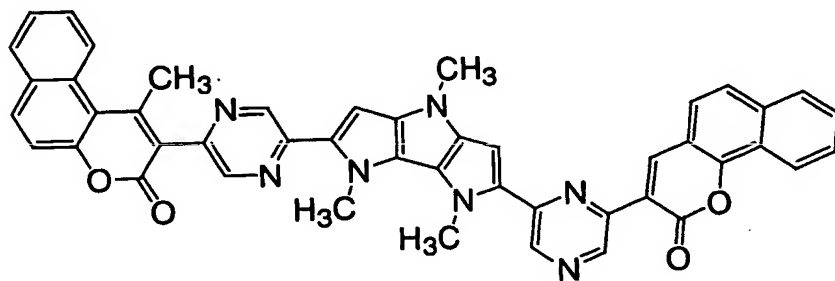


化学式 5 9 9 :



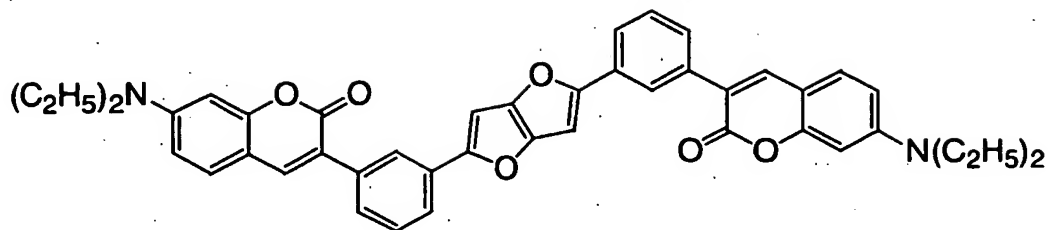
5

化学式 6 0 0 :

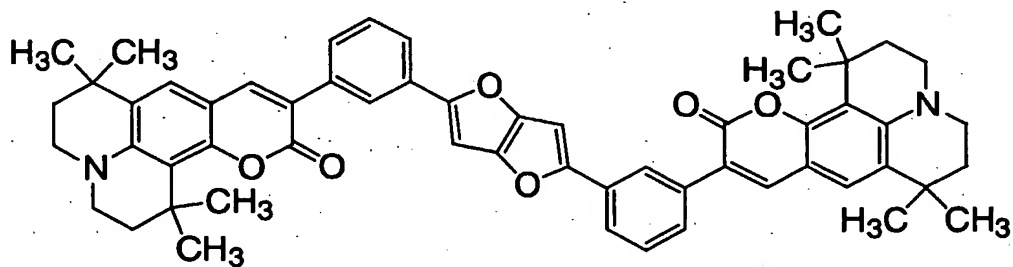




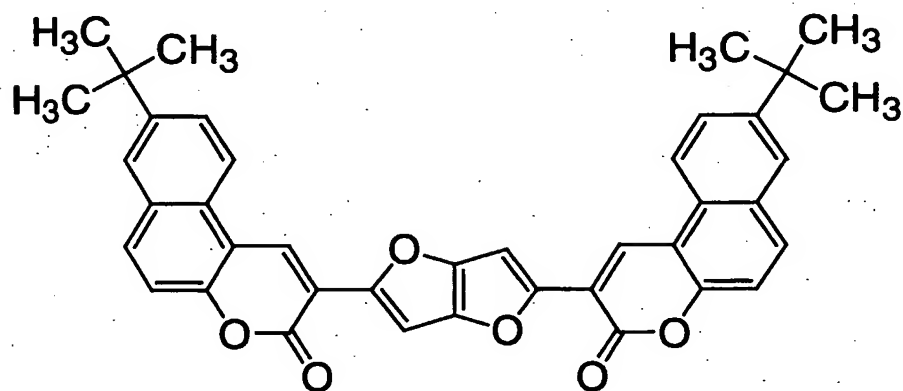
化学式 6 0 1 :



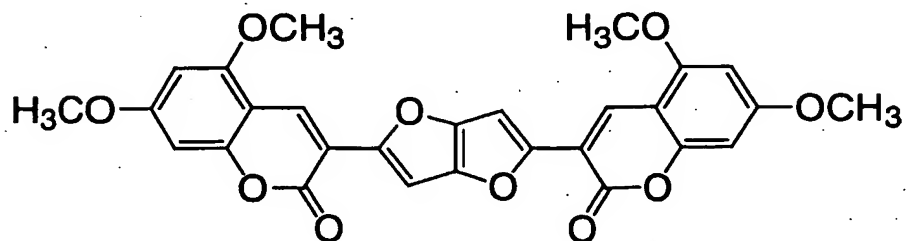
化学式 6 0 2 :



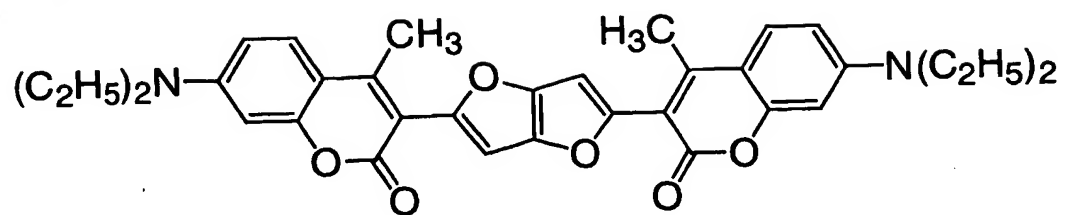
5 化学式 6 0 3 :



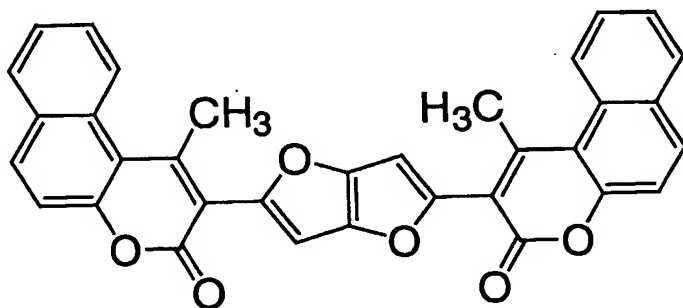
化学式 6 0 4 :



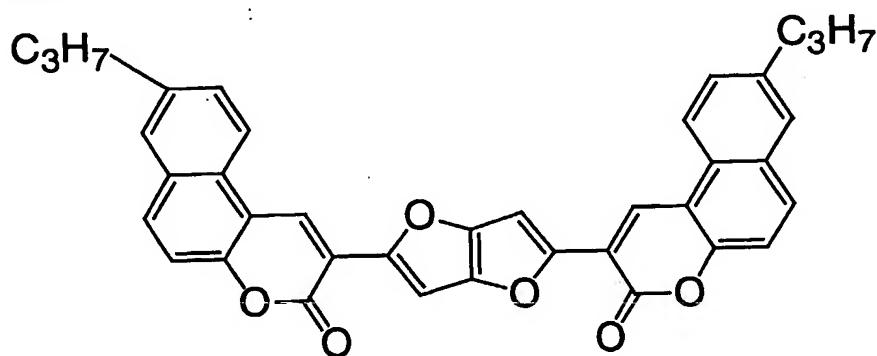
化学式 605 :



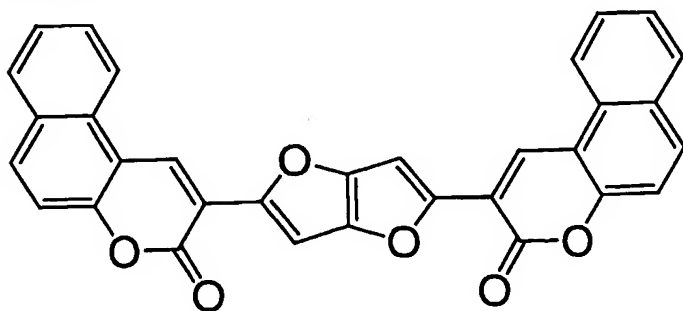
化学式 606 :



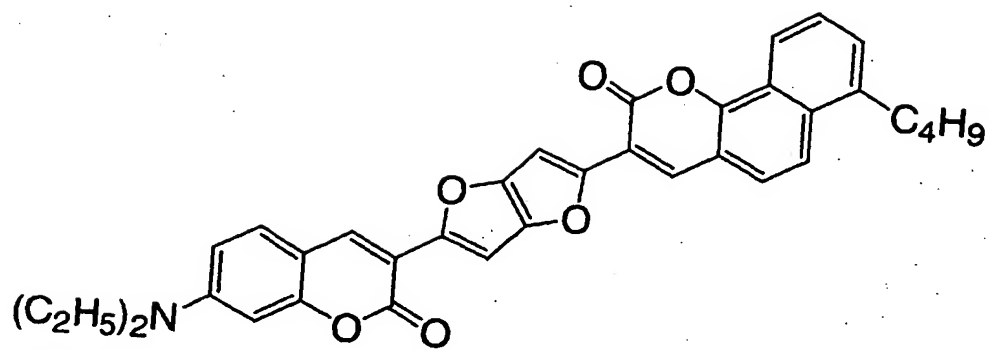
5 化学式 607 :



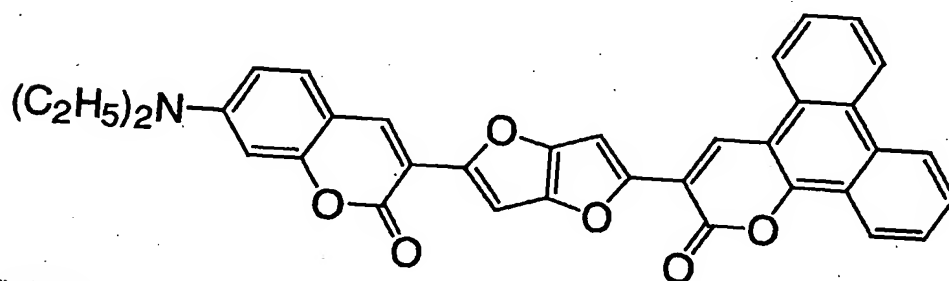
化学式 608 :



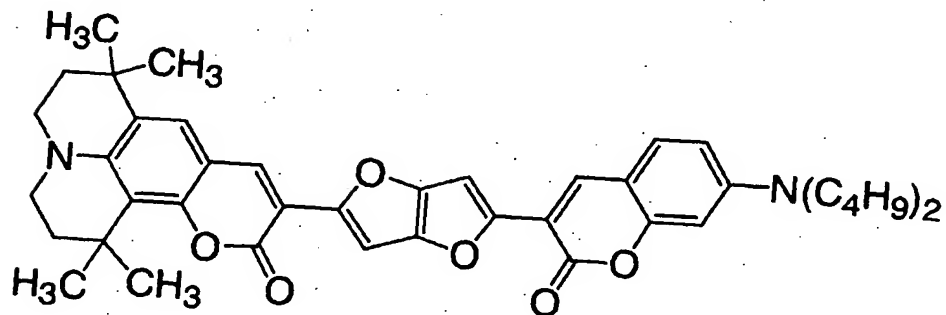
化学式 609 :



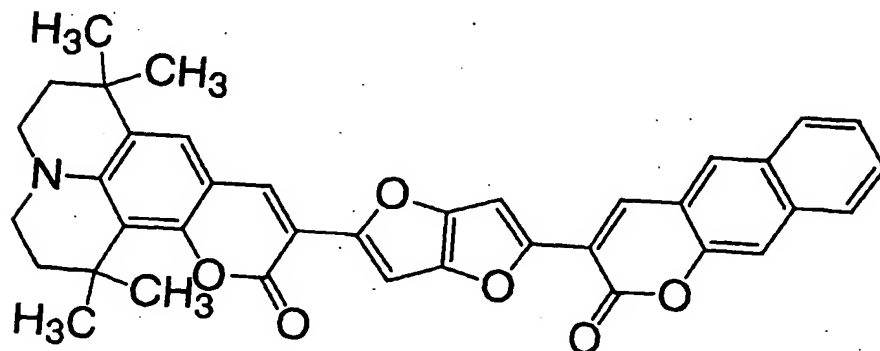
化学式 610 :



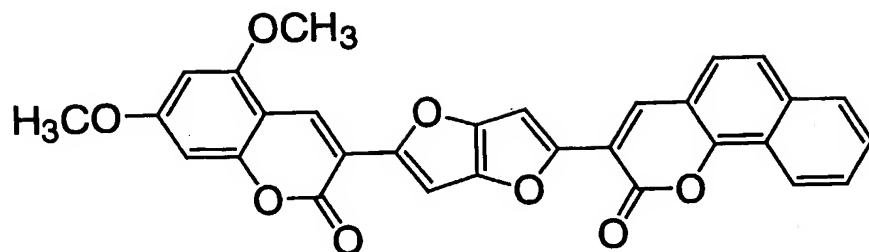
5 化学式 611 :



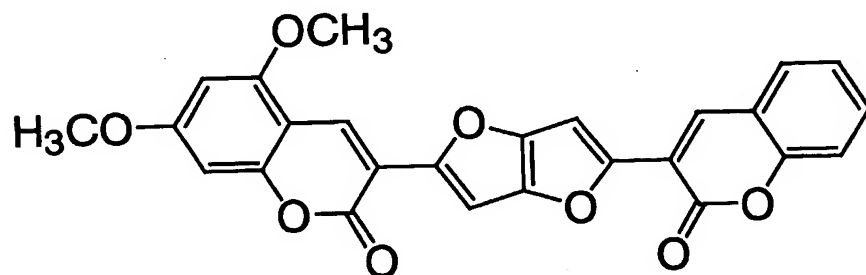
化学式 612 :



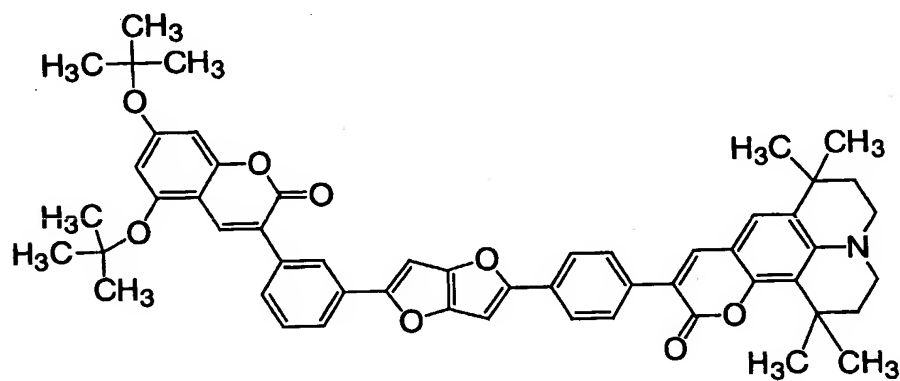
化学式 6 1 3 :



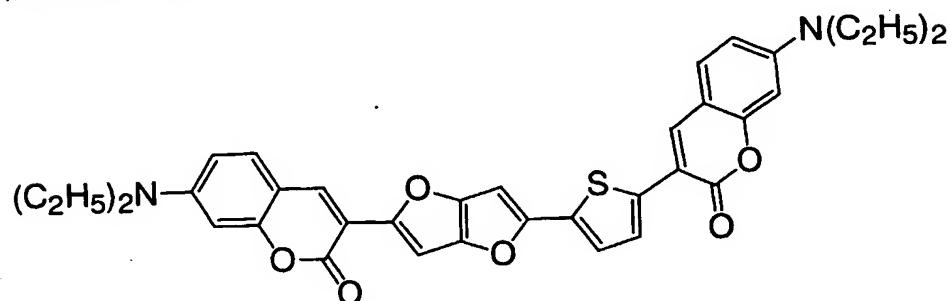
化学式 6 1 4 :



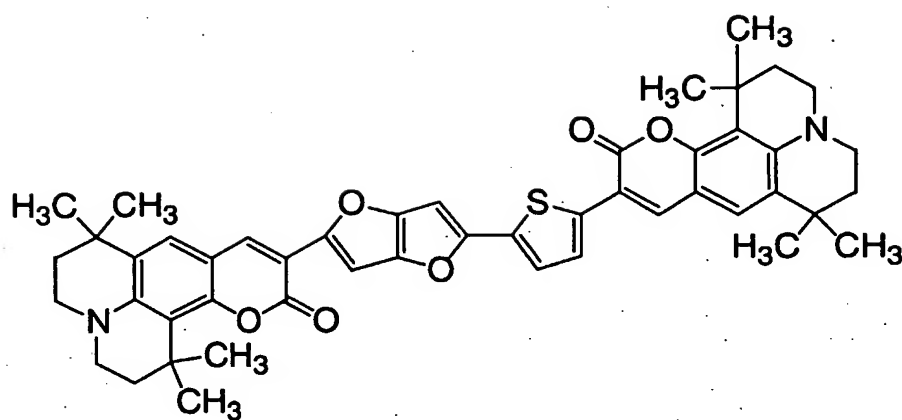
5 化学式 6 1 5 :



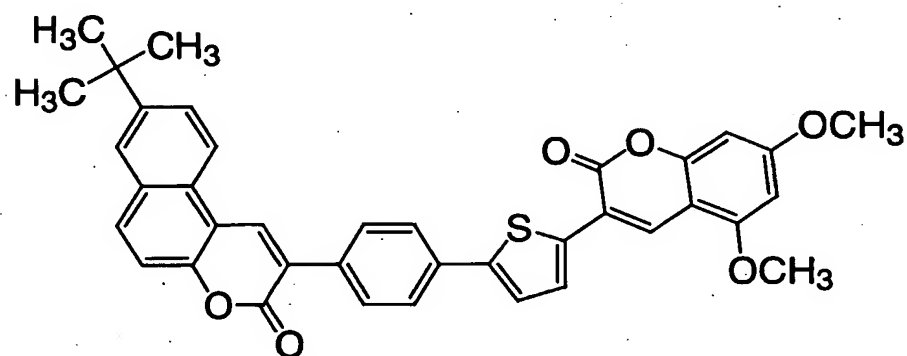
化学式 6 1 6 :



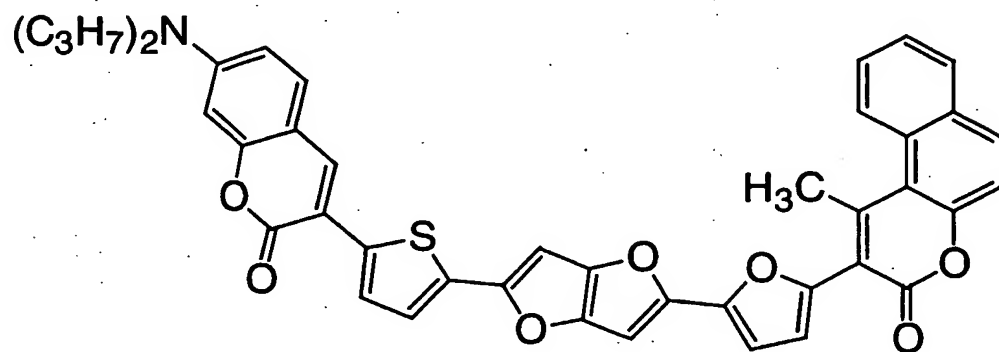
化学式 6 1 7 :



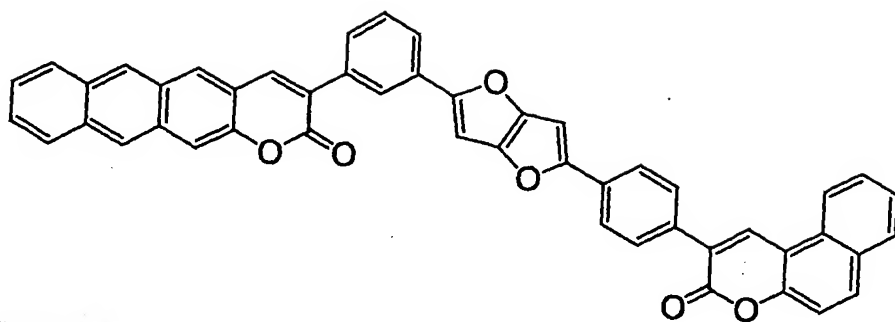
化学式 6 1 8 :



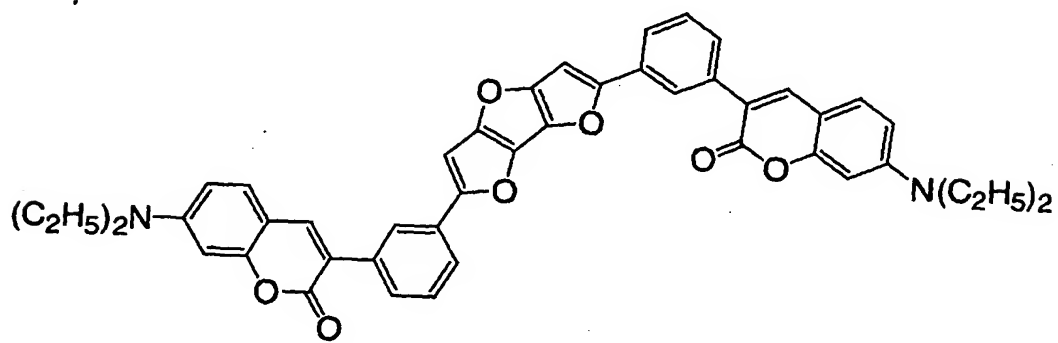
5 化学式 6 1 9 :



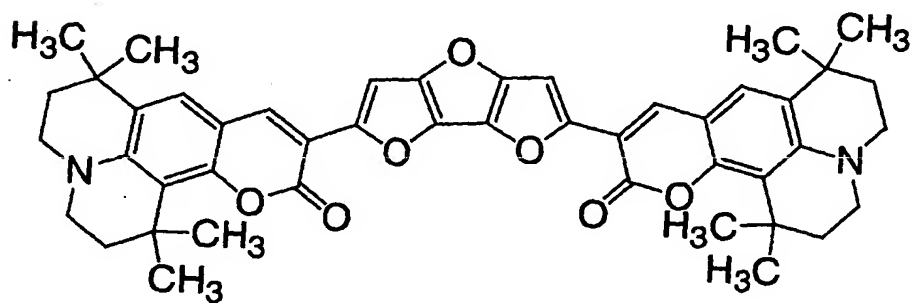
化学式 6 2 0 :



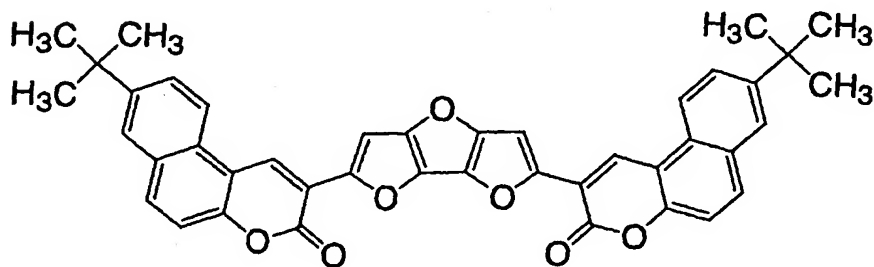
化学式 6 2 1 :



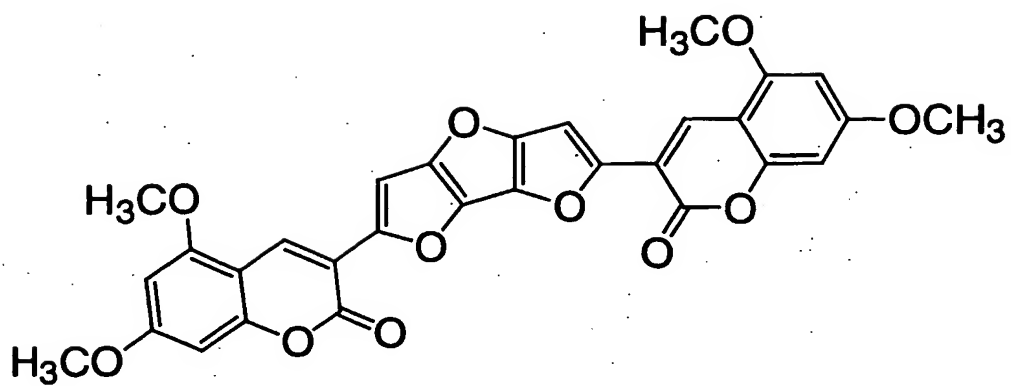
5 化学式 6 2 2 :



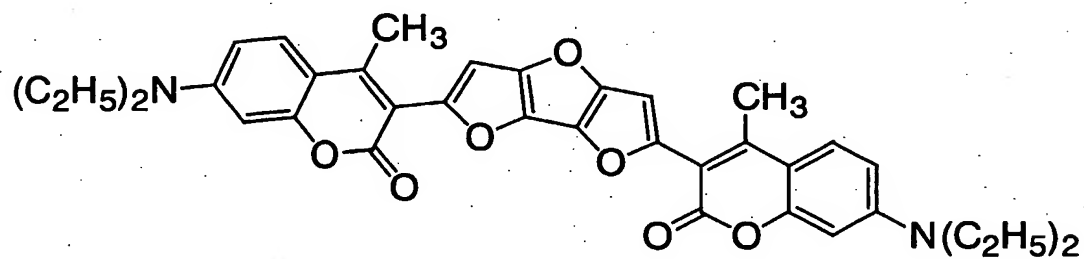
化学式 6 2 3 :



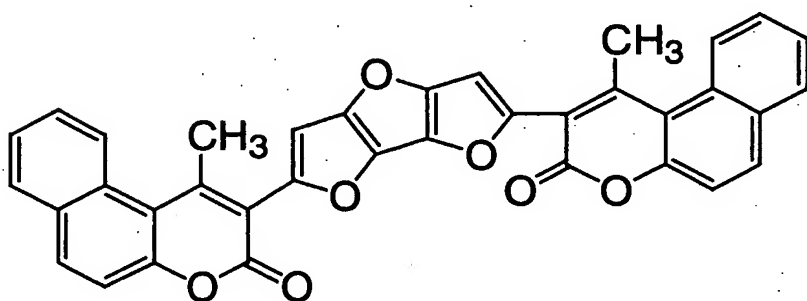
化学式 6 2 4 :



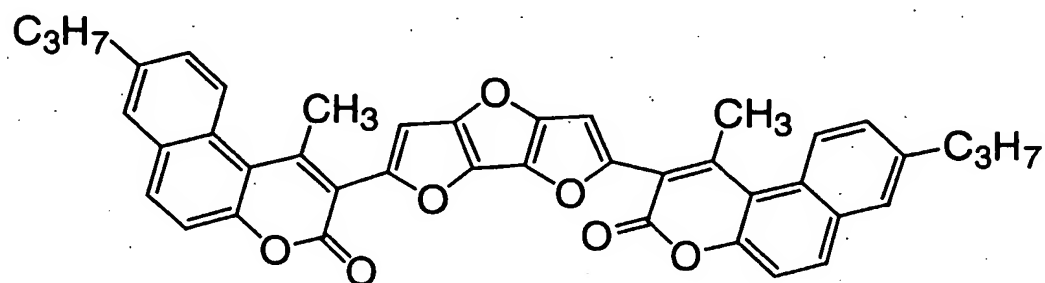
化学式 6 2 5 :



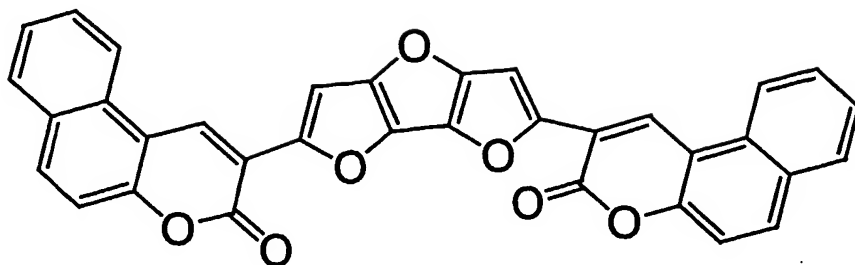
5 化学式 6 2 6 :



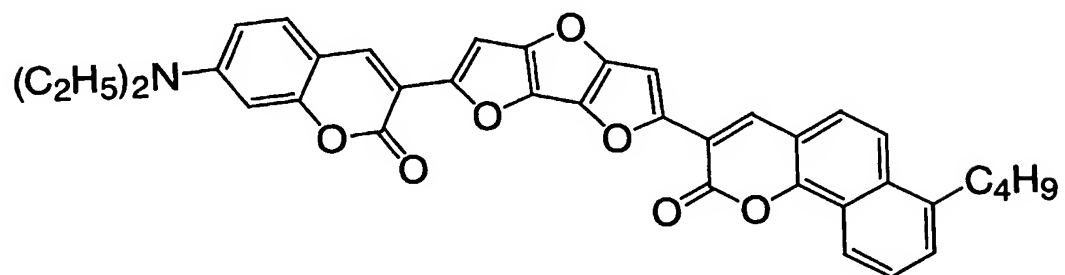
化学式 6 2 7 :



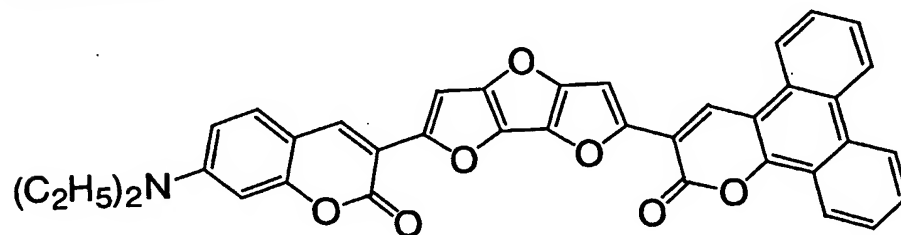
化学式 6 2 8 :



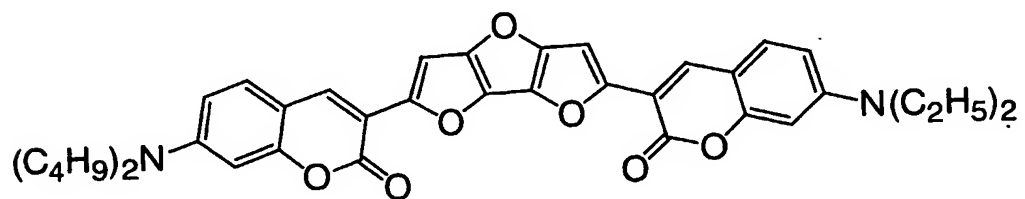
化学式 6 2 9 :



5 化学式 6 3 0 :

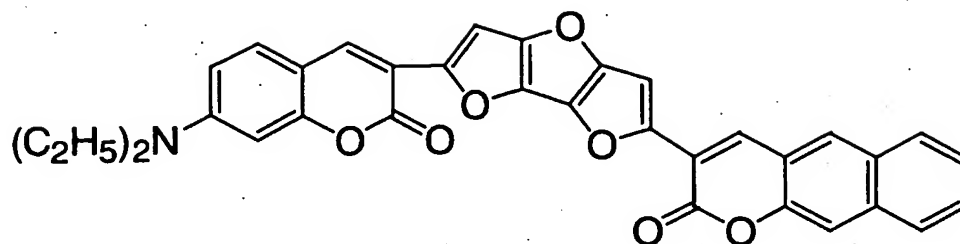


化学式 6 3 1 :

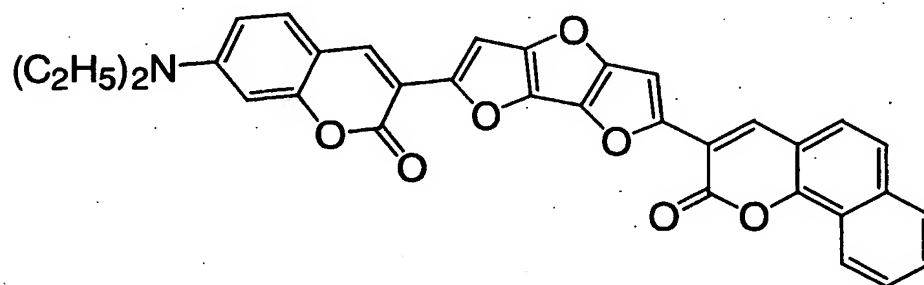




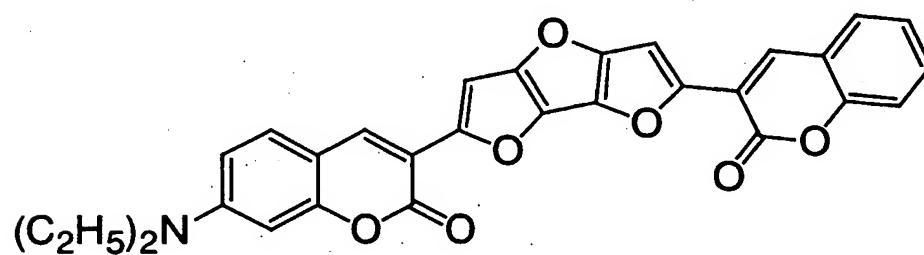
化学式 6 3 2 :



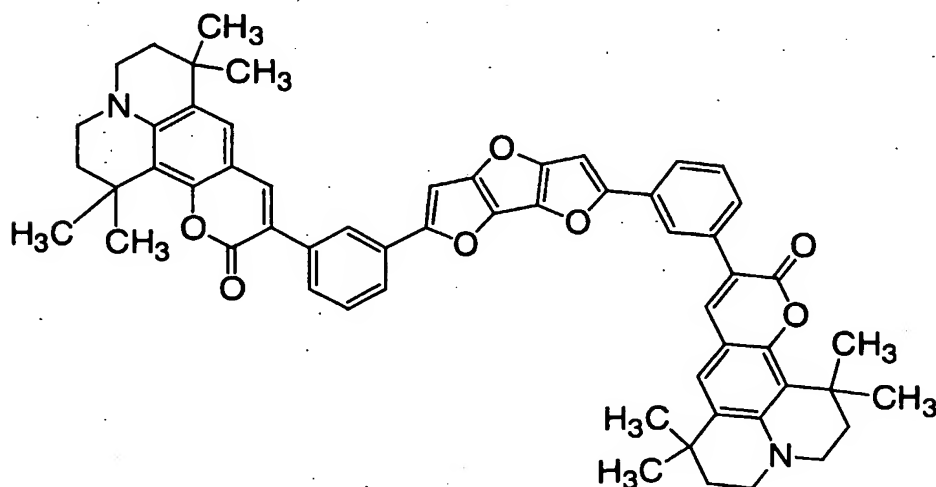
化学式 6 3 3 :



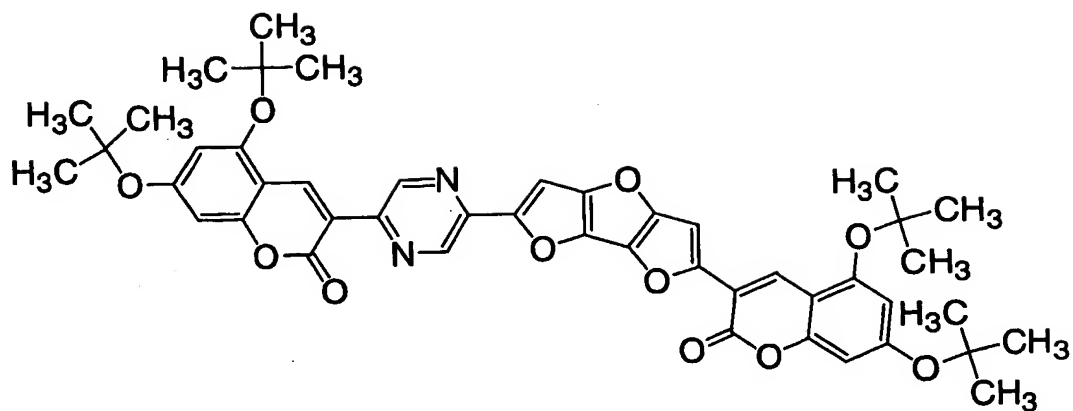
5 化学式 6 3 4 :



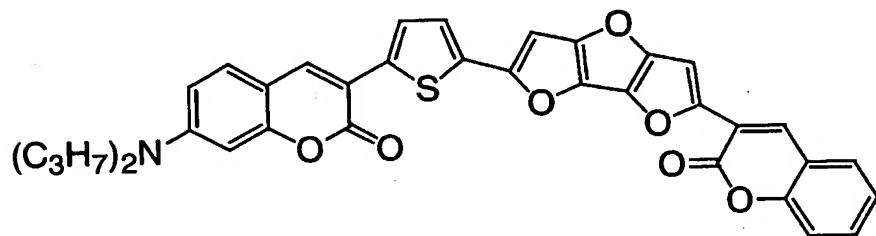
化学式 6 3 5 :



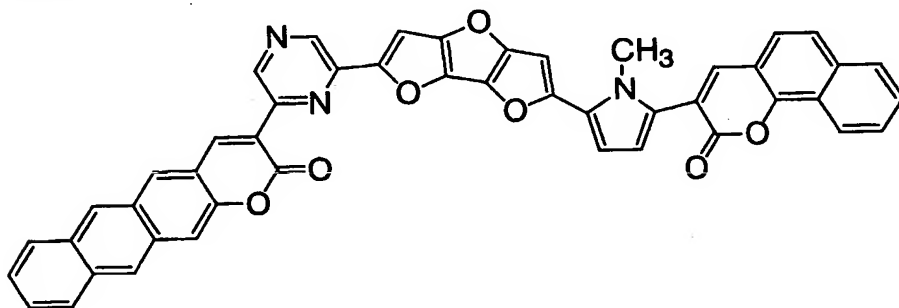
化学式 6 3 6 :



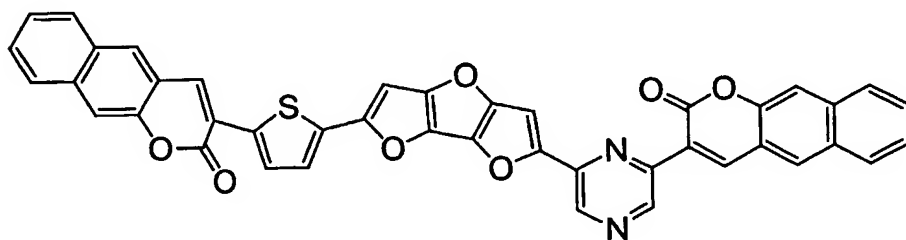
化学式 6 3 7 :



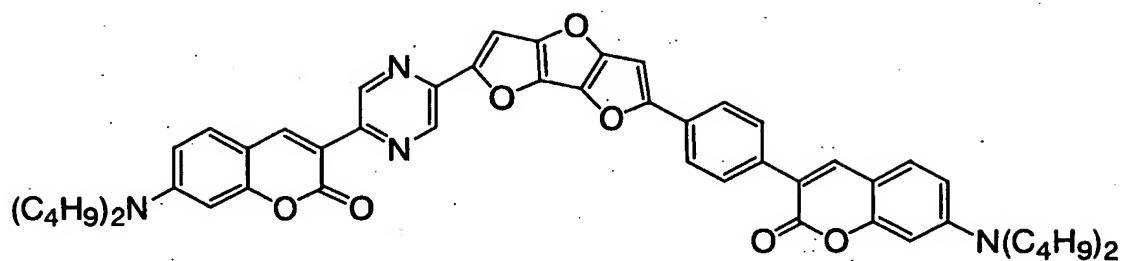
5 化学式 6 3 8 :



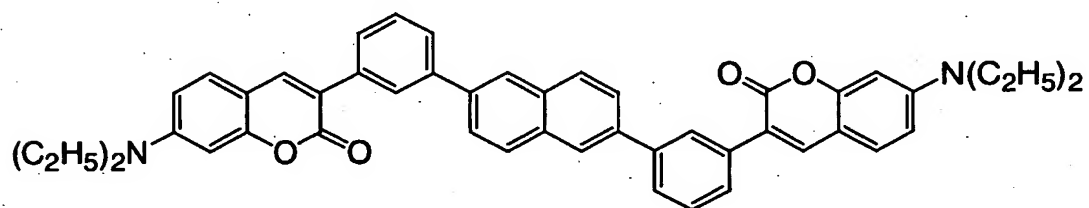
化学式 6 3 9 :



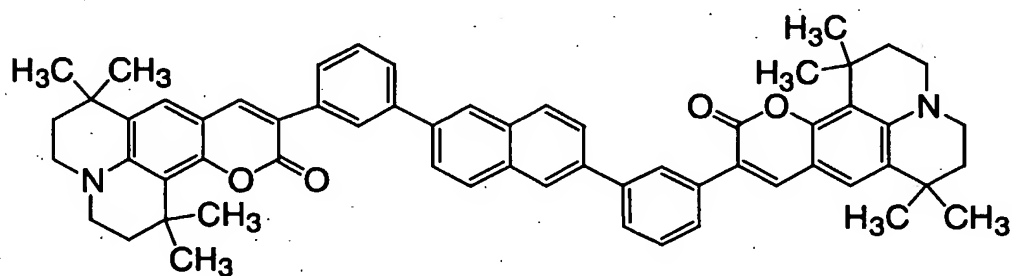
化学式 6 4 0 :



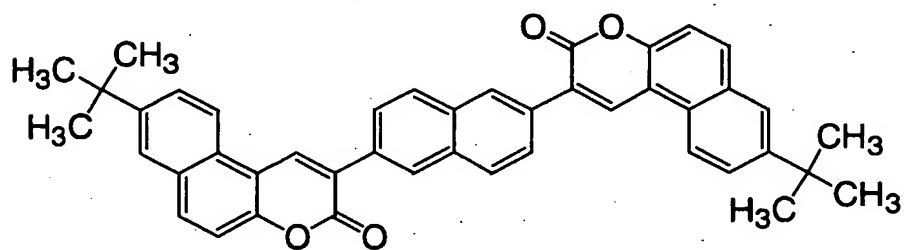
化学式 6 4 1 :



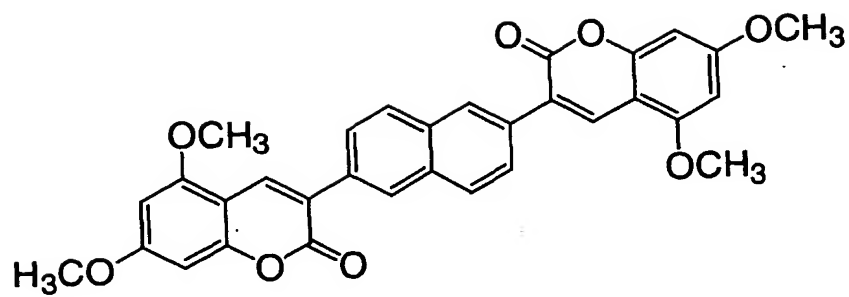
5 化学式 6 4 2 :



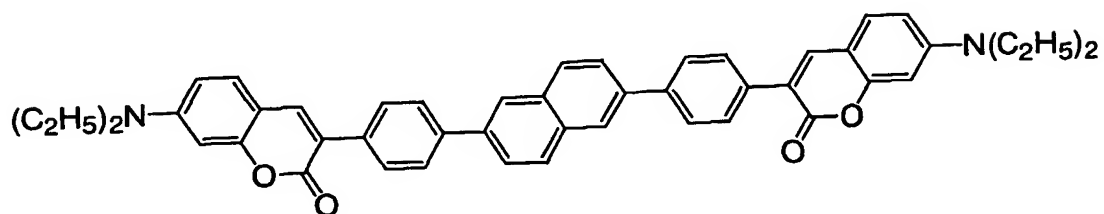
化学式 6 4 3 :



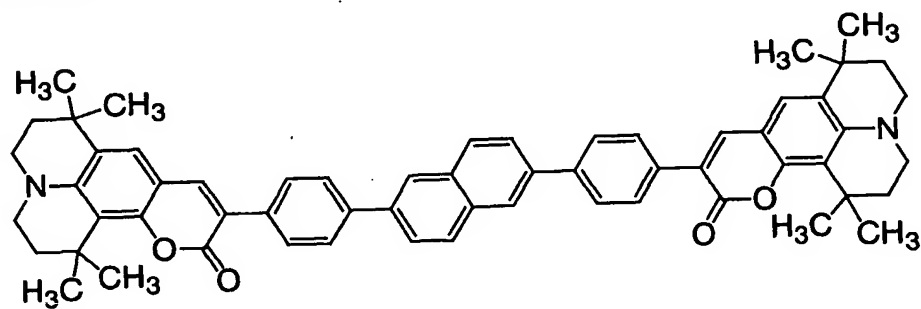
化学式 6 4 4 :



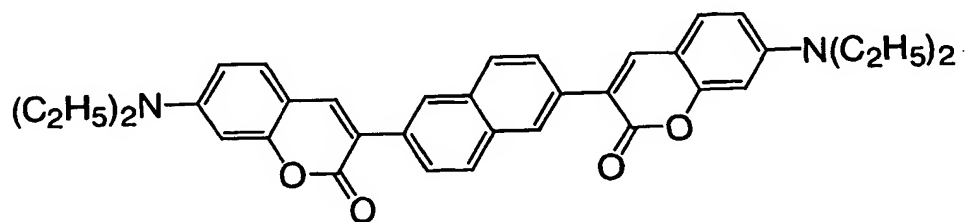
化学式 6 4 5 :



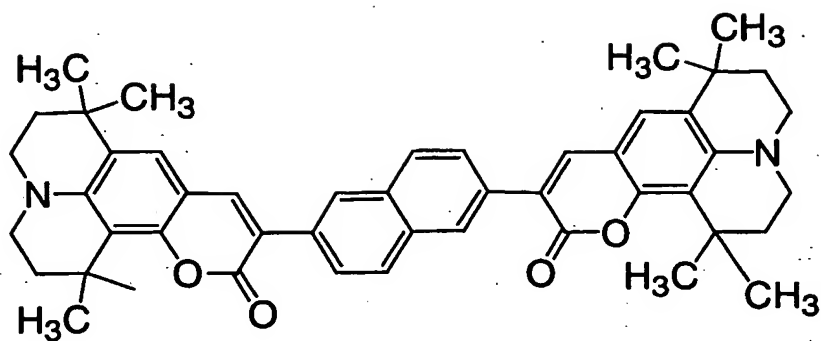
5 化学式 6 4 6 :



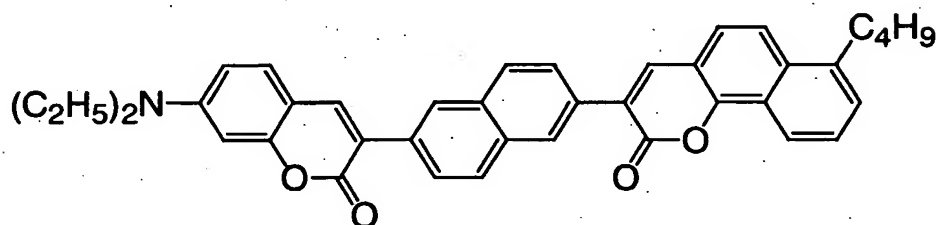
化学式 6 4 7 :



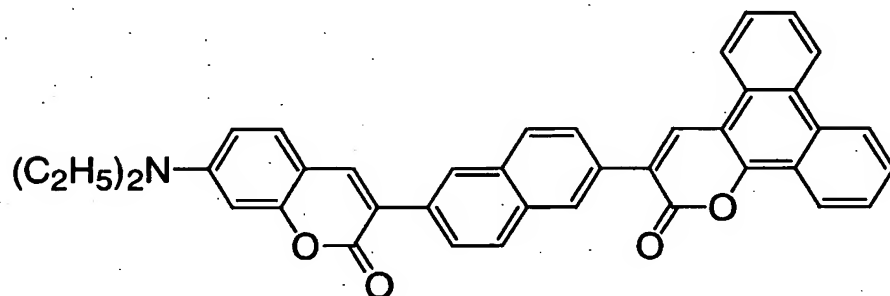
化学式 6 4 8 :



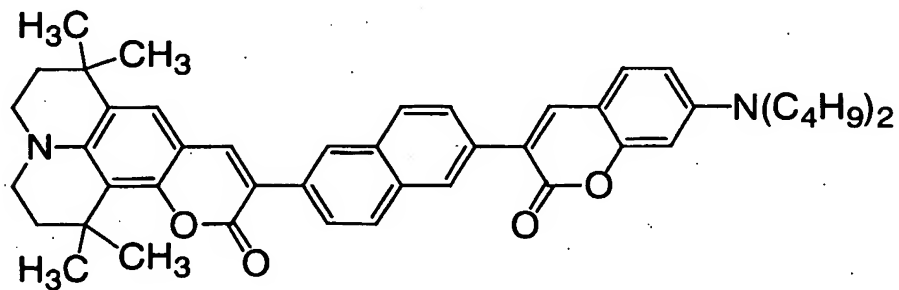
化学式 6 4 9 :



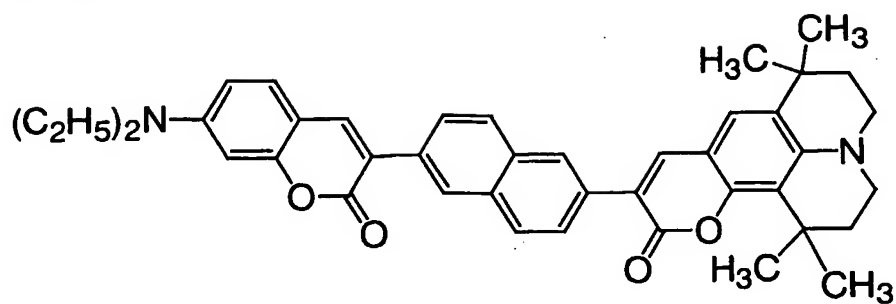
5 化学式 6 5 0 :



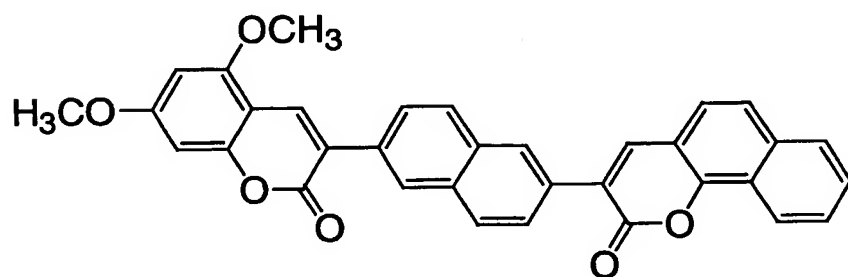
化学式 6 5 1 :



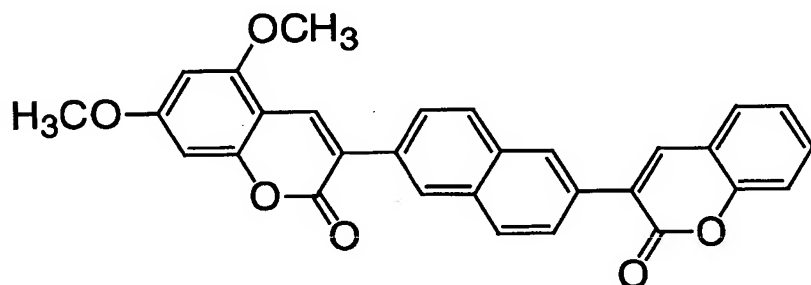
化学式 6 5 2 :



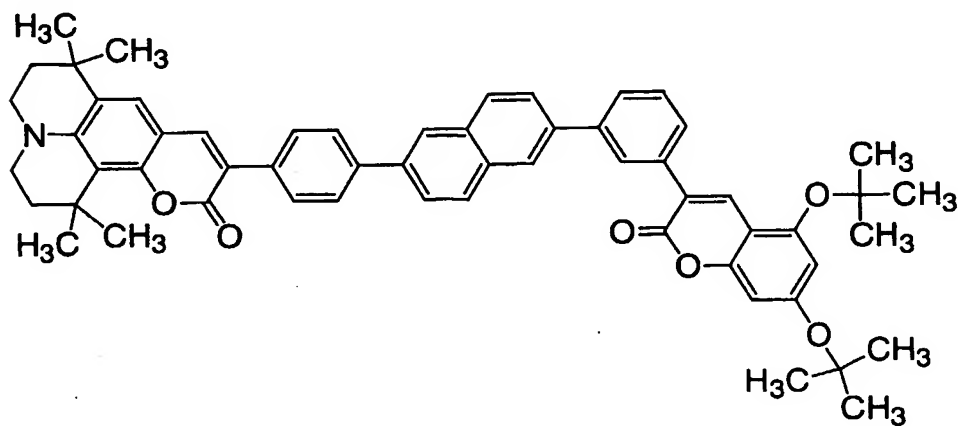
化学式 6 5 3 :



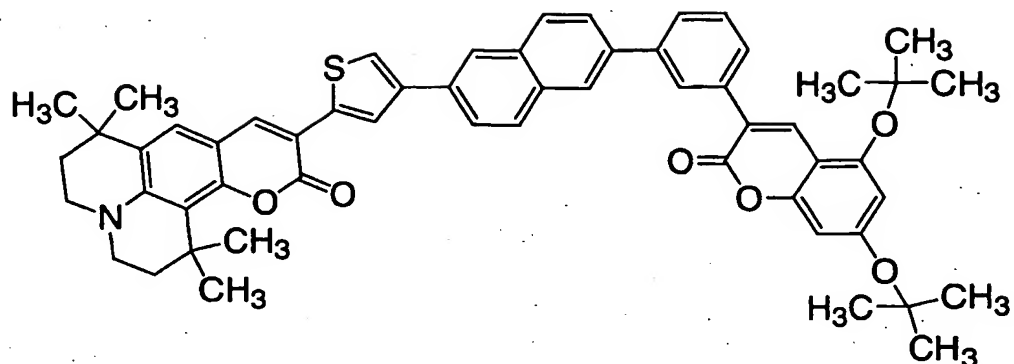
5 化学式 6 5 4 :



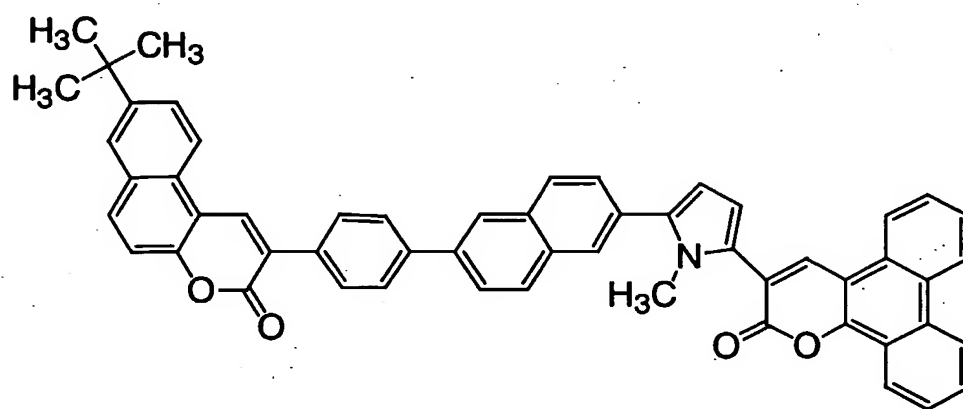
化学式 6 5 5 :



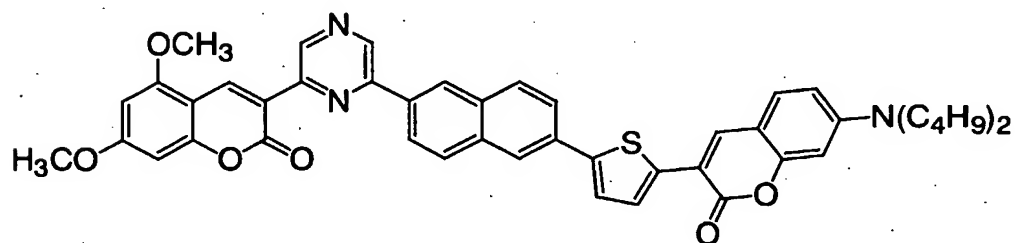
化学式 6 5 6 :



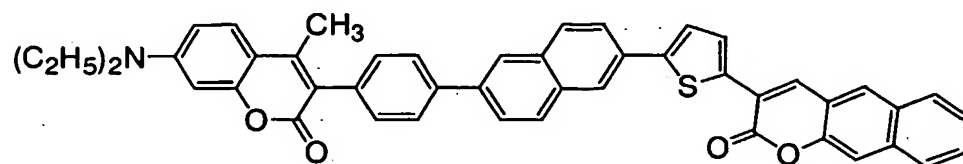
化学式 6 5 7 :



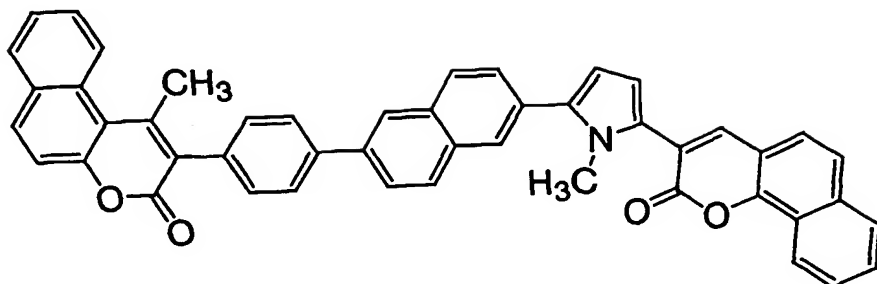
5 化学式 6 5 8 :



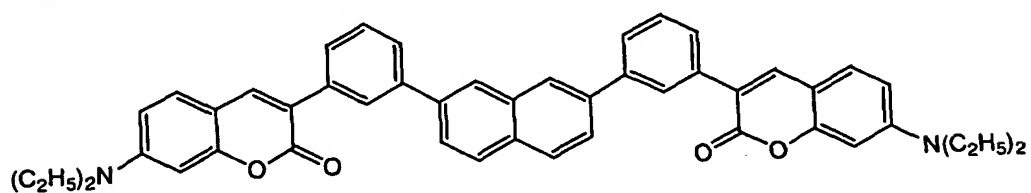
化学式 6 5 9 :



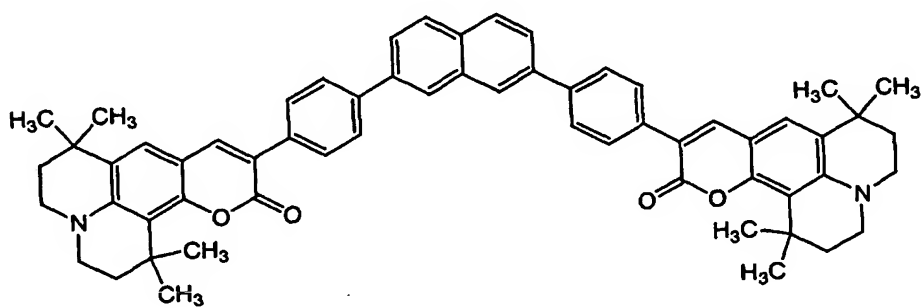
化学式 660 :



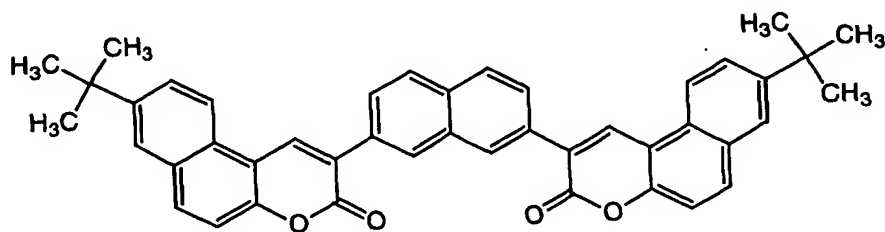
化学式 661 :



5 化学式 662 :



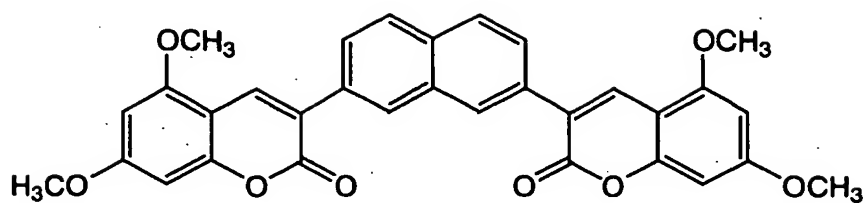
化学式 663 :



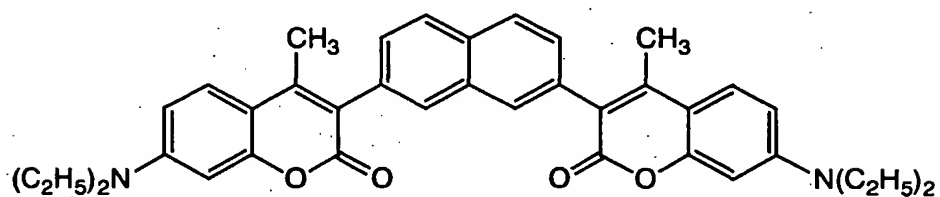


191

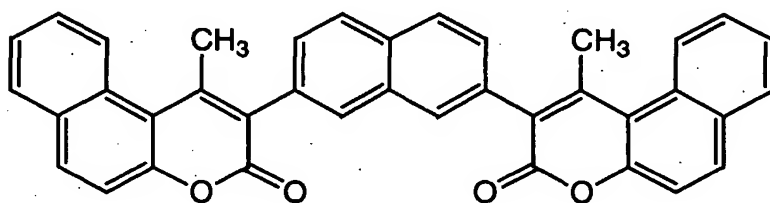
化学式 6 6 4 :



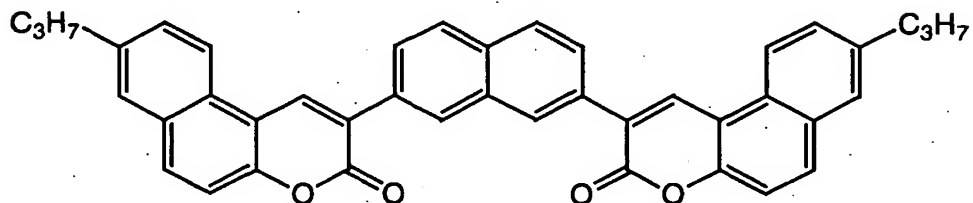
化学式 6 6 5 :



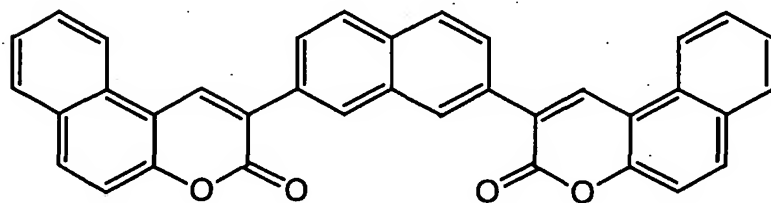
5 化学式 6 6 6 :



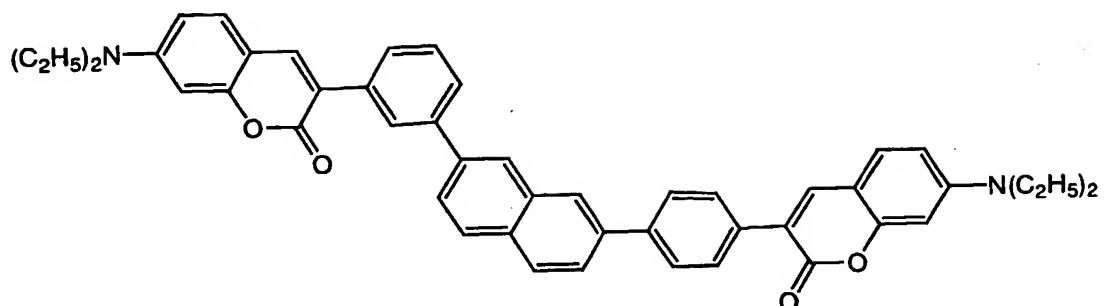
化学式 6 6 7 :



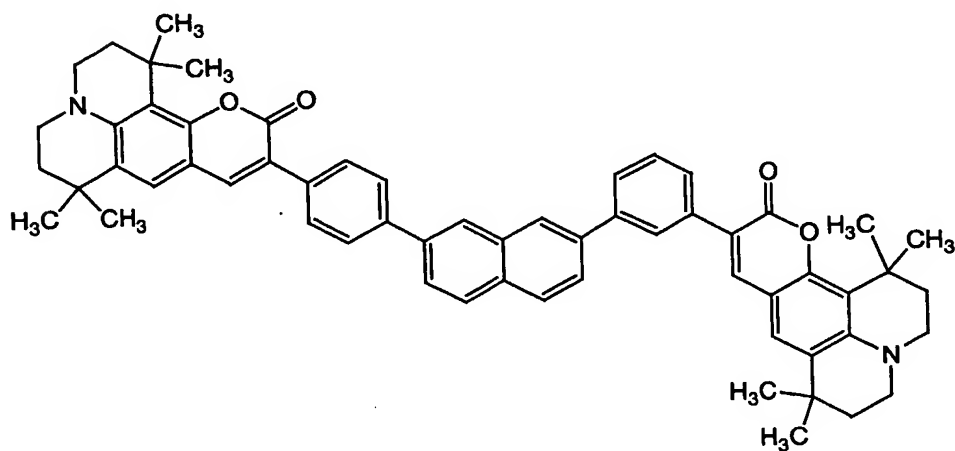
化学式 6 6 8 :



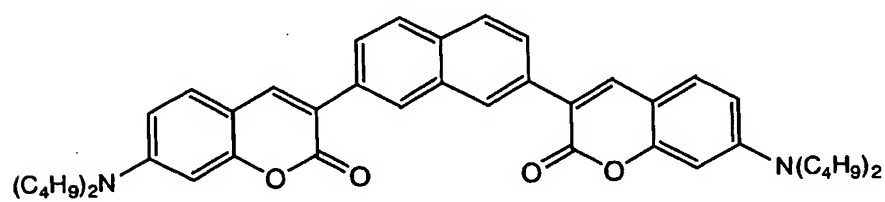
化学式 6 6 9 :



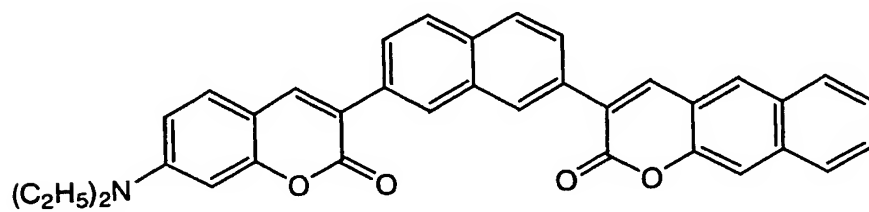
化学式 6 7 0 :



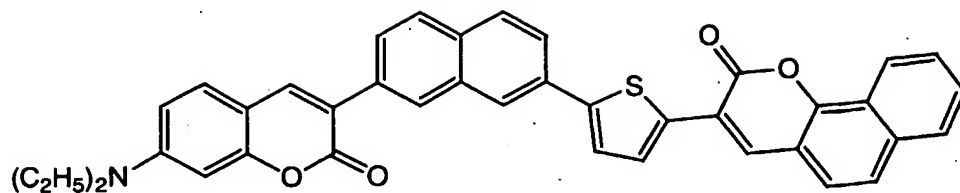
5 化学式 6 7 1 :



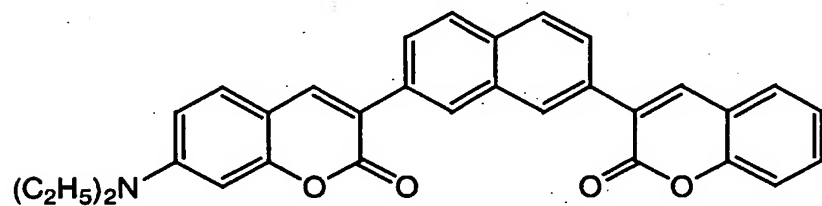
化学式 6 7 2 :



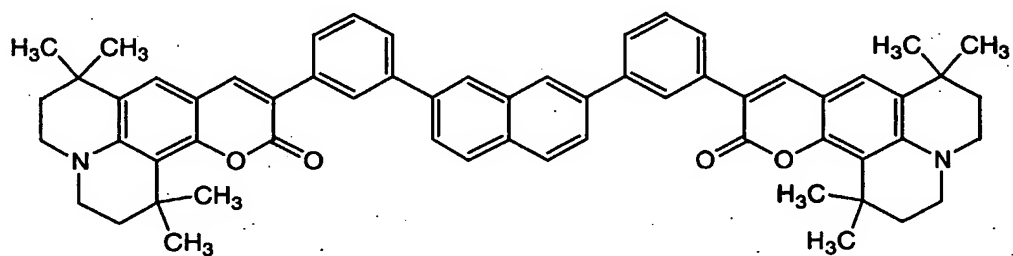
化学式 6 7 3 :



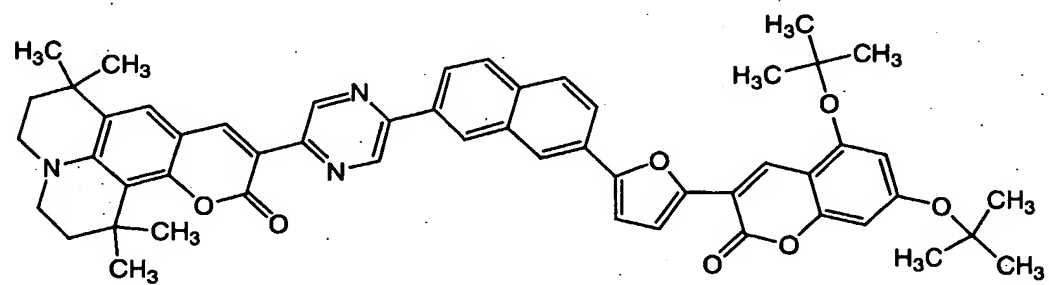
化学式 6 7 4 :



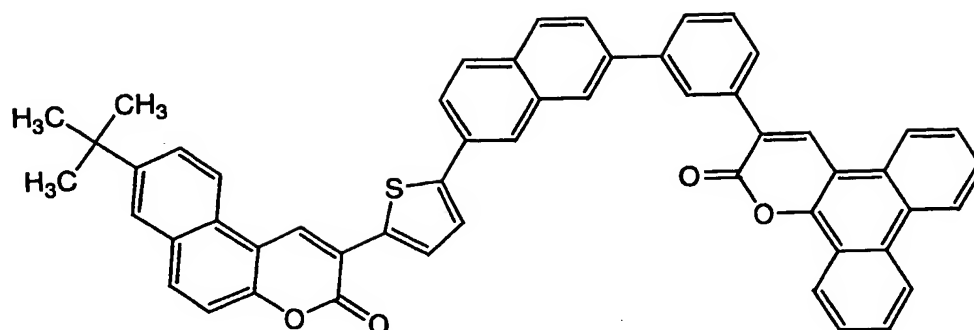
5 化学式 6 7 5 :



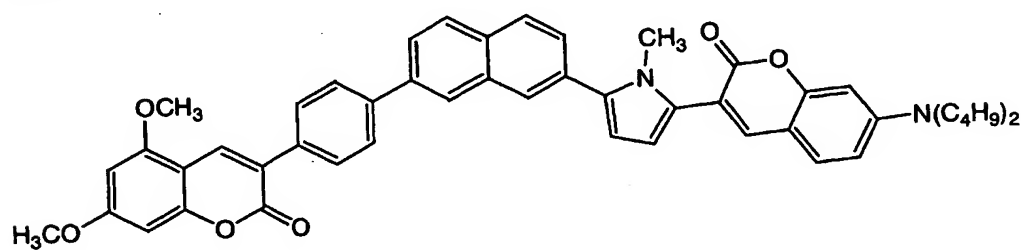
化学式 6 7 6 :



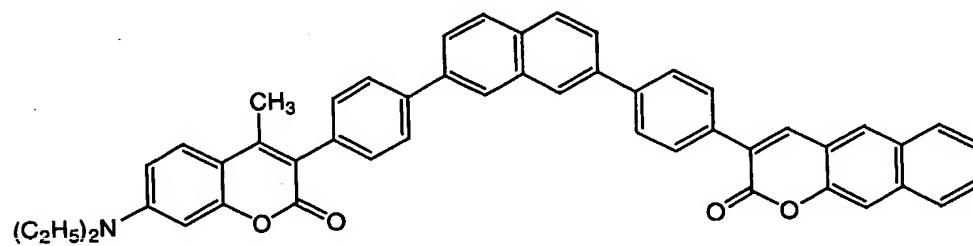
化学式 6 7 7 :



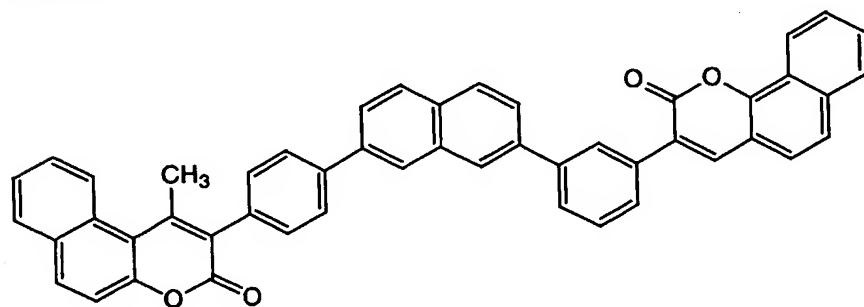
化学式 6 7 8 :



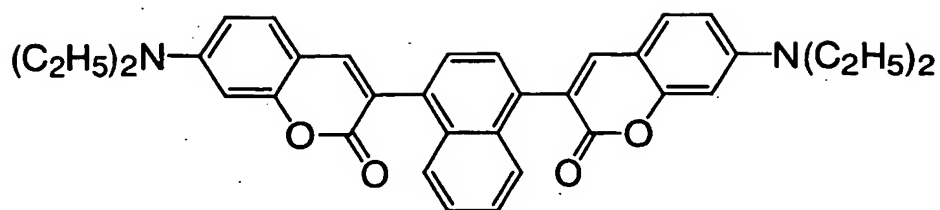
5 化学式 6 7 9 :



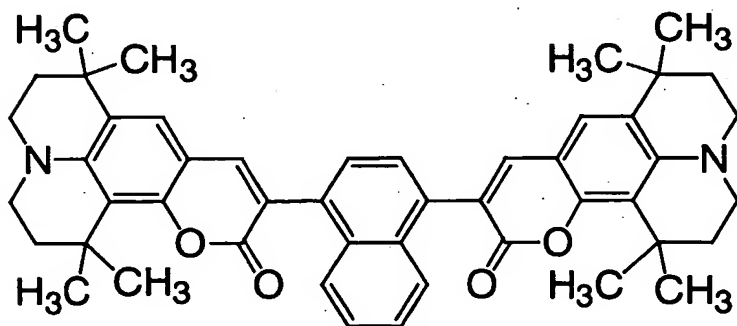
化学式 6 8 0 :



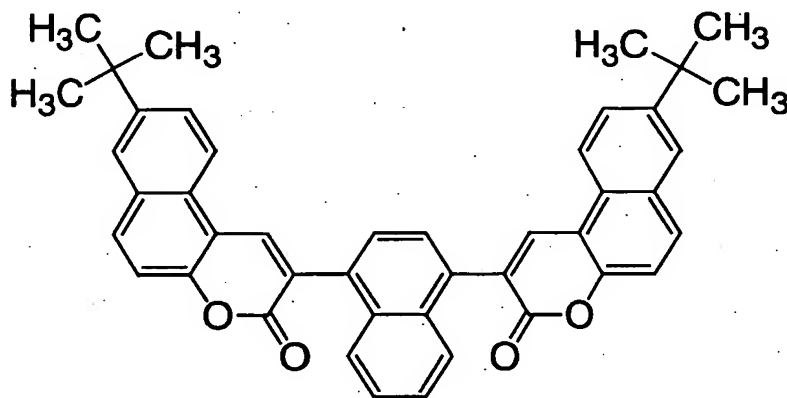
化学式 6 8 1 :



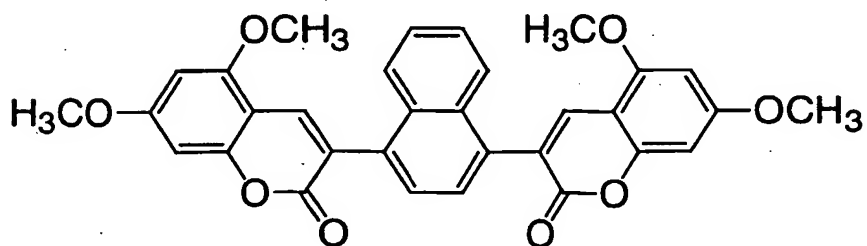
化学式 6 8 2 :



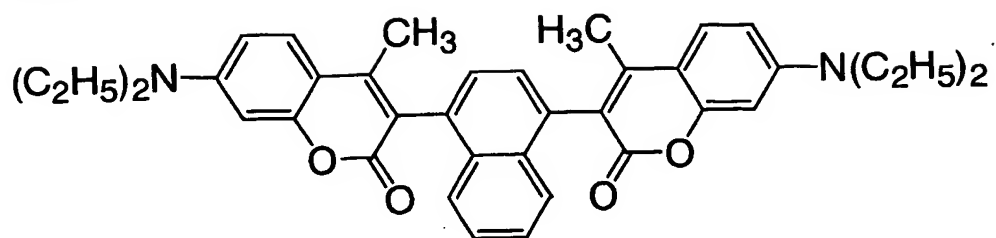
5 化学式 6 8 3 :



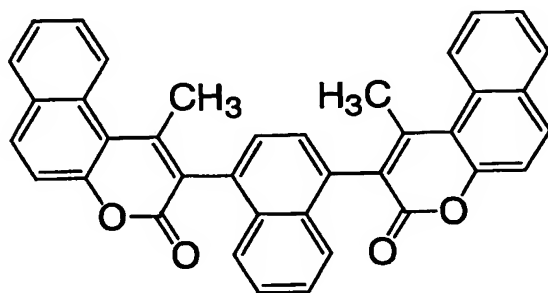
化学式 6 8 4 :



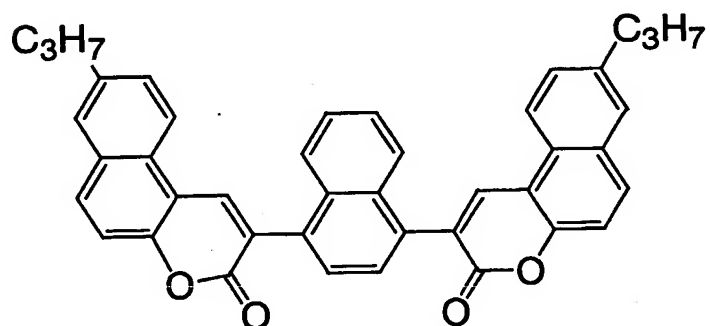
化学式 6 8 5 :



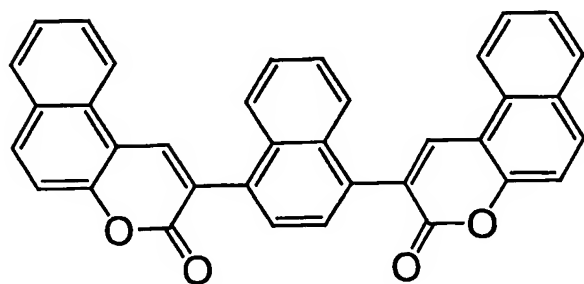
化学式 6 8 6 :



5 化学式 6 8 7 :

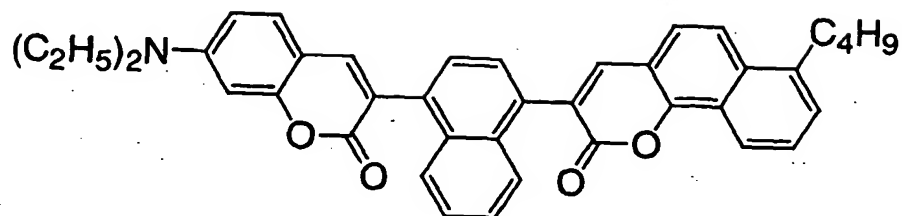


化学式 6 8 8 :

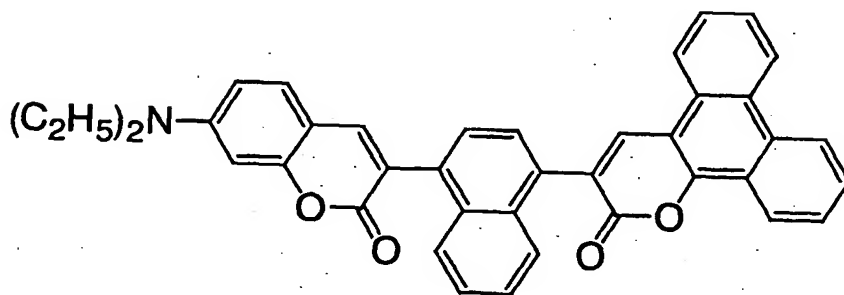


197

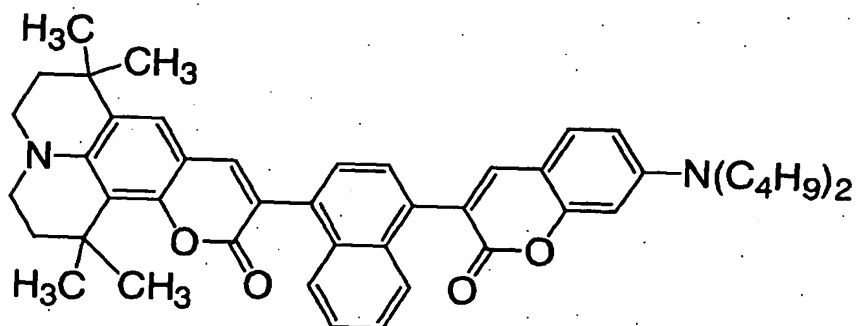
化学式 6 8 9 :



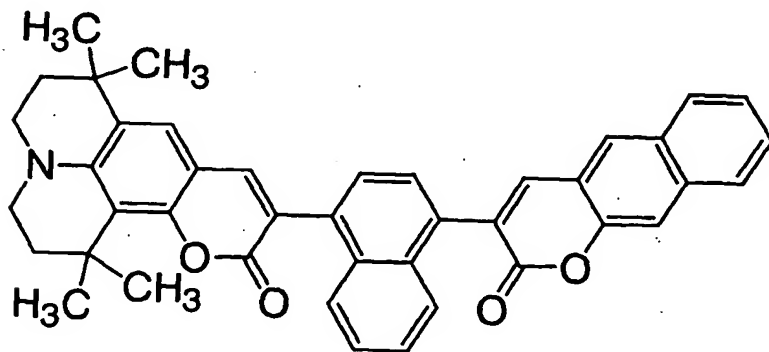
化学式 6 9 0 :



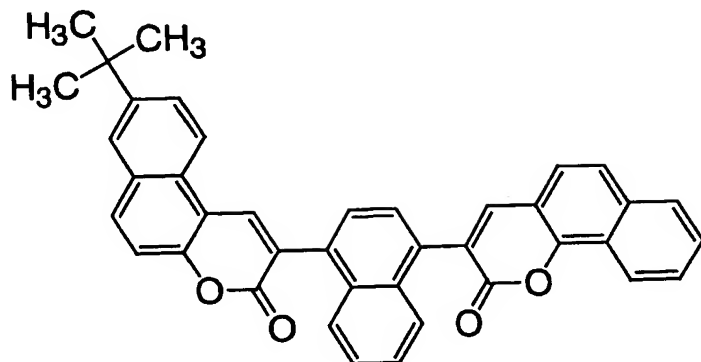
5 化学式 6 9 1 :



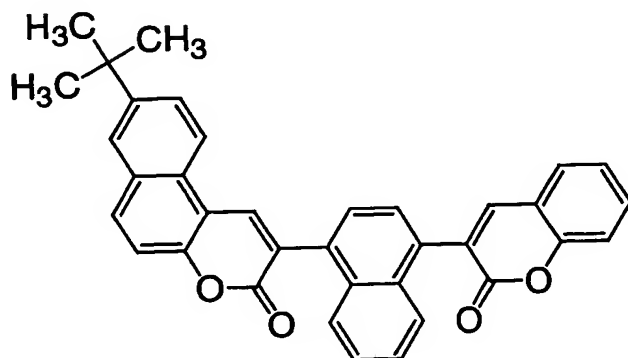
化学式 6 9 2 :



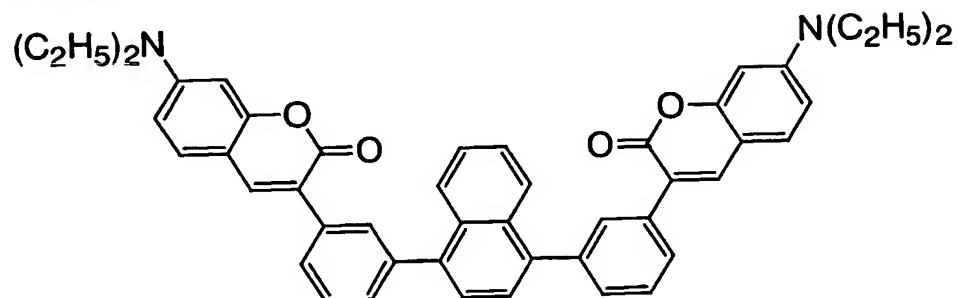
化学式 6 9 3 :



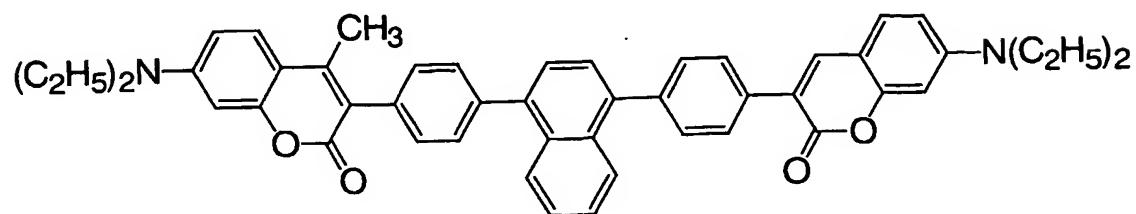
化学式 6 9 4 :



5 化学式 6 9 5 :

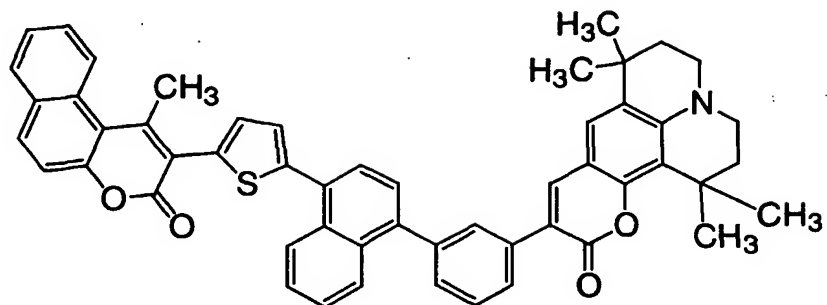


化学式 6 9 6 :

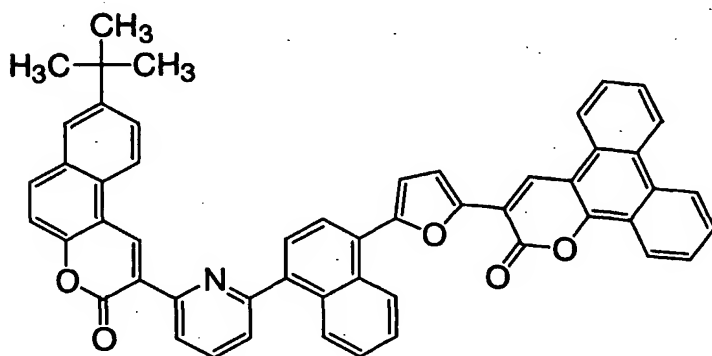




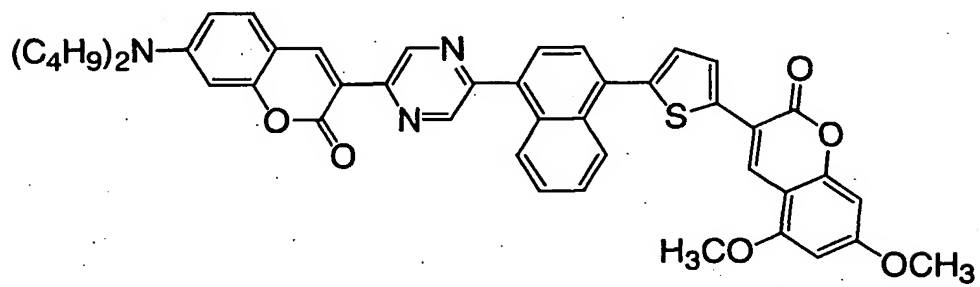
化学式 6 9 7 :



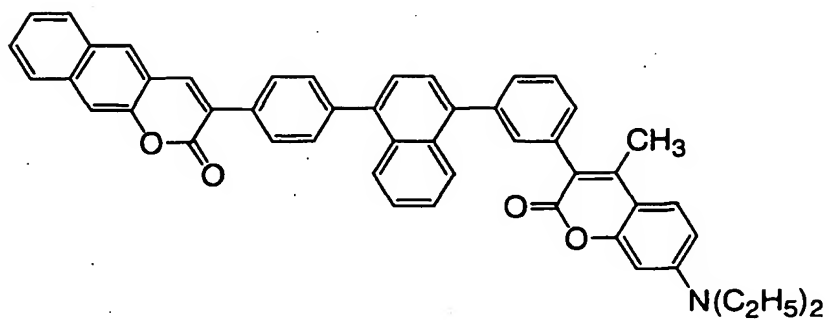
化学式 6 9 8 :



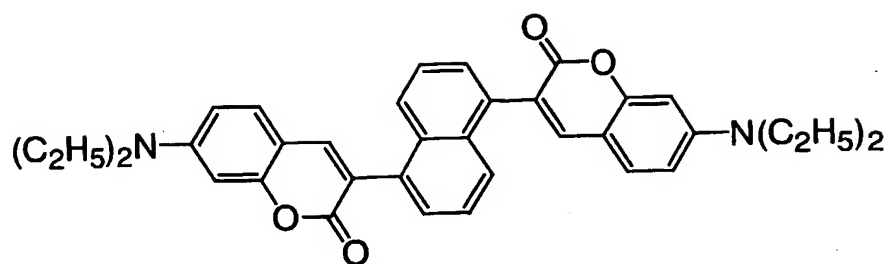
5 化学式 6 9 9 :



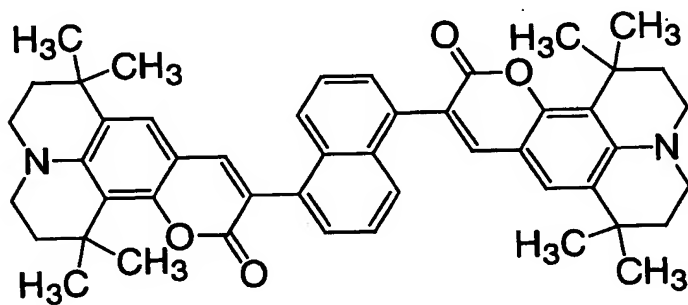
化学式 7 0 0 :



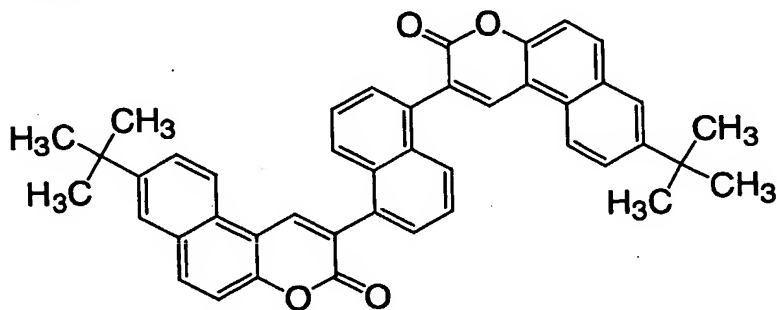
化学式 7 0 1 :



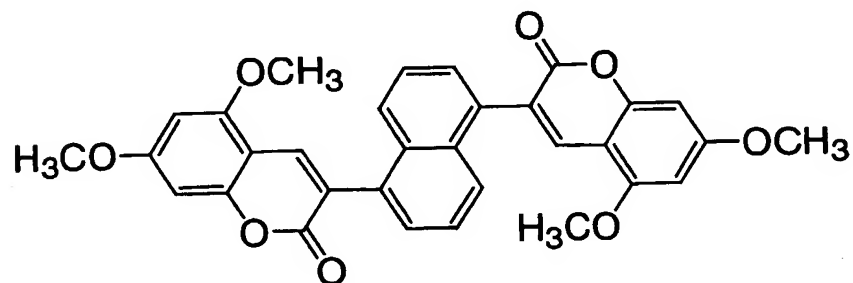
化学式 7 0 2 :



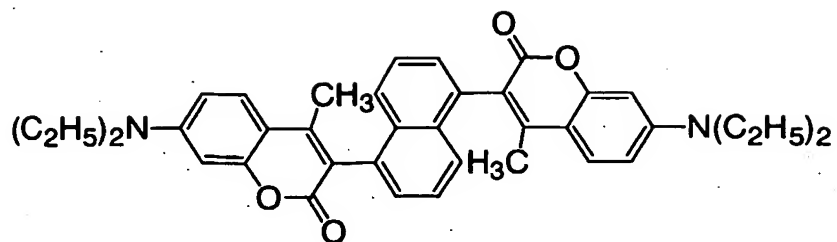
5 化学式 7 0 3 :



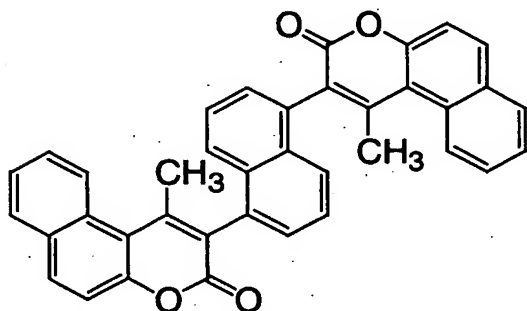
化学式 7 0 4 :



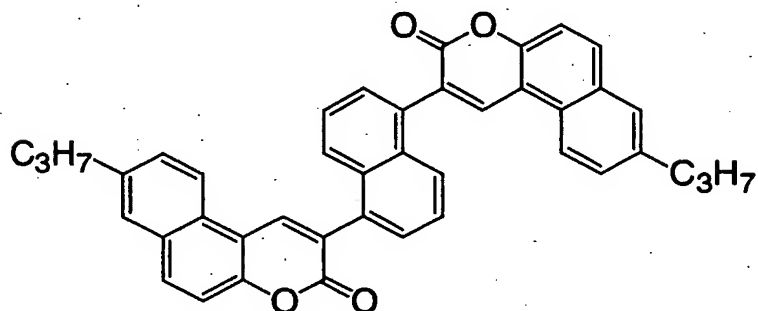
化学式 7 0 5 :



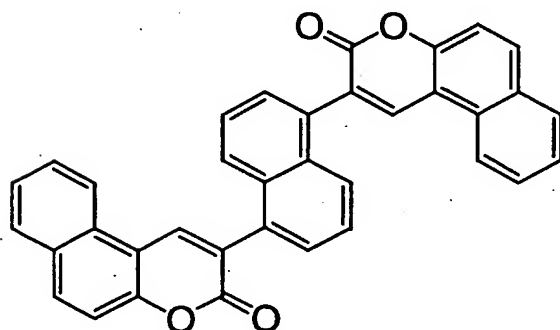
化学式 7 0 6 :



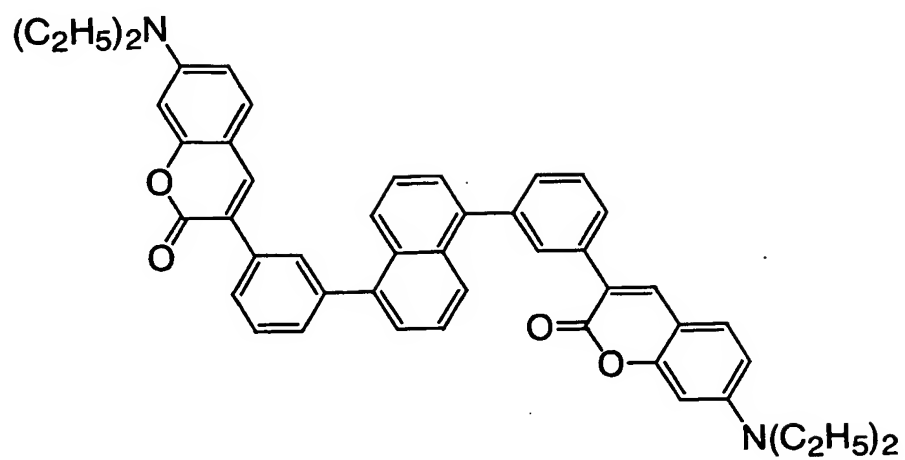
5 化学式 7 0 7 :



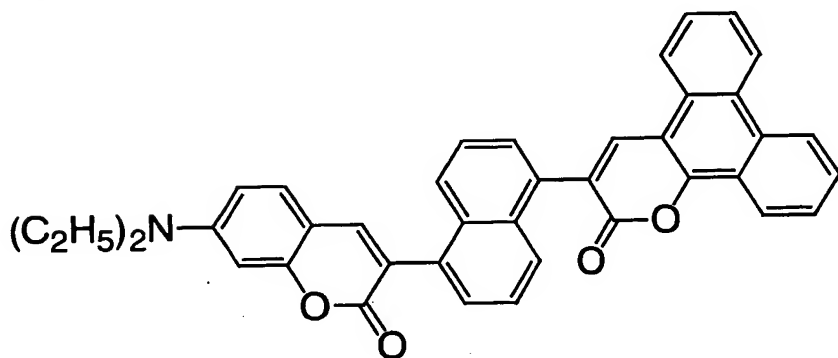
化学式 7 0 8 :



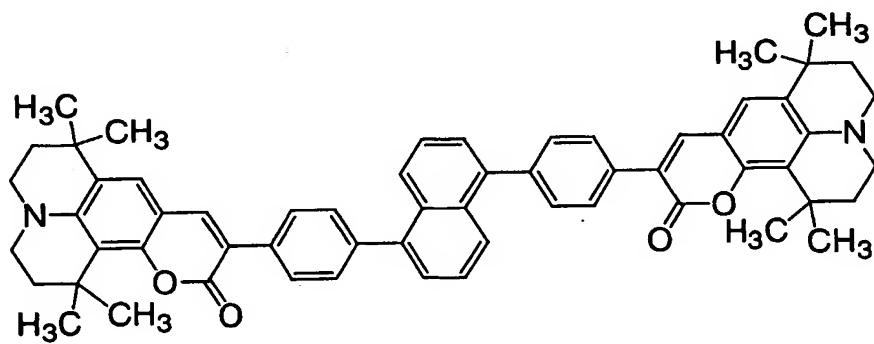
化学式 7 0 9 :



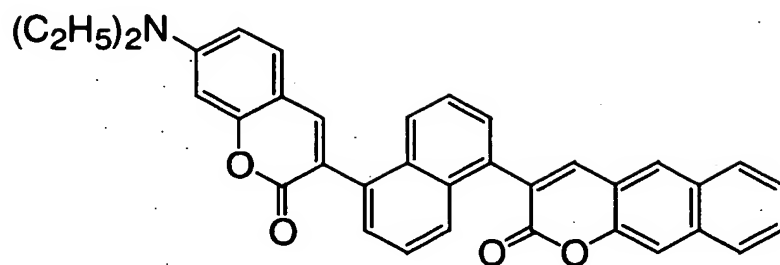
化学式 7 1 0 :



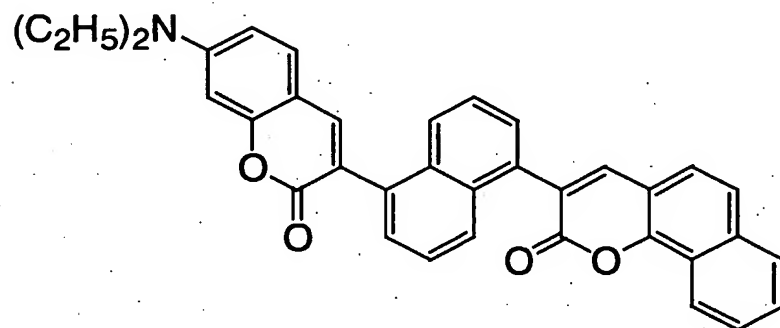
5 化学式 7 1 1 :



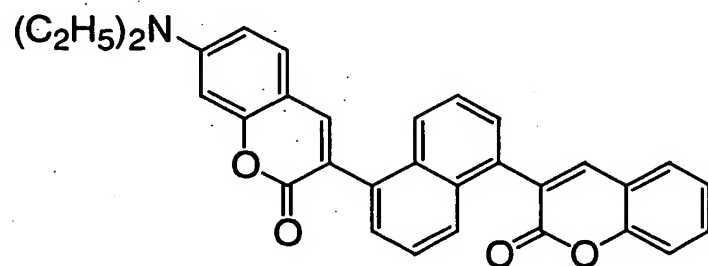
化学式 7 1 2 :



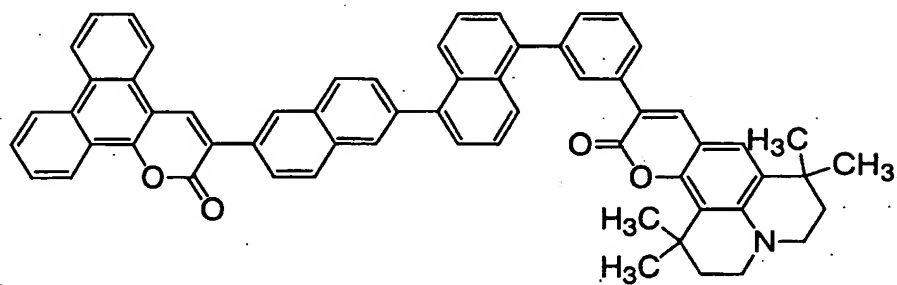
化学式 7 1 3 :



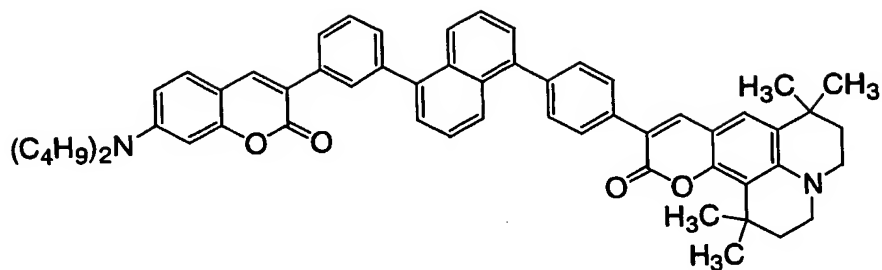
5 化学式 7 1 4 :



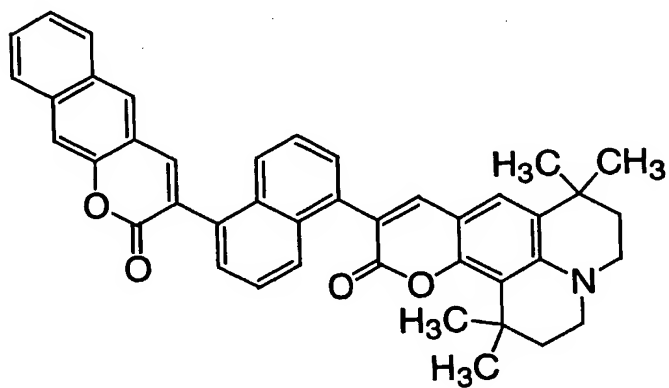
化学式 7 1 5 :



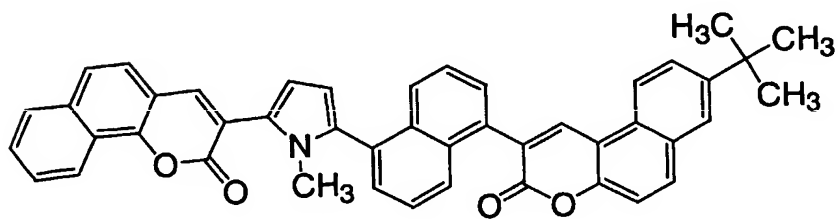
化学式 7 1 6 :



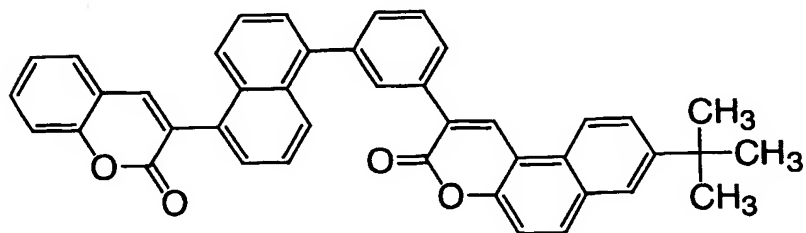
化学式 7 1 7 :



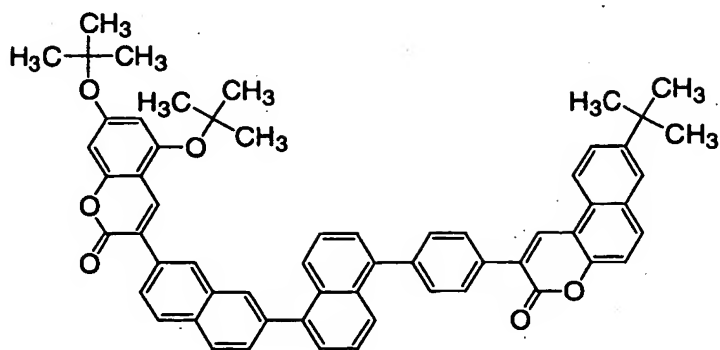
5 化学式 7 1 8 :



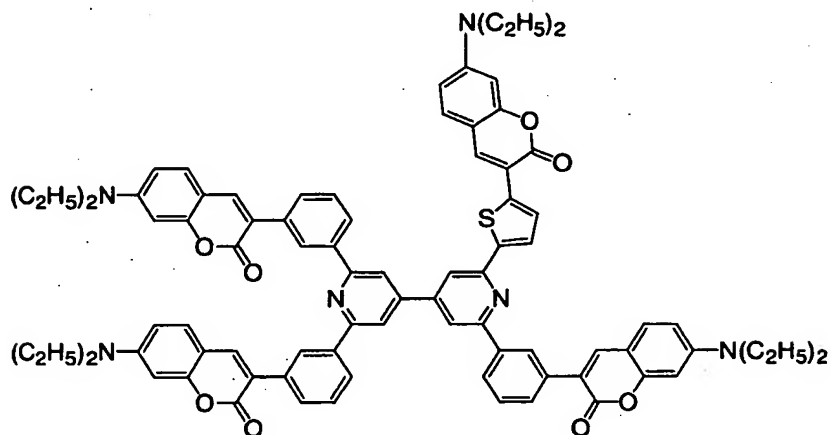
化学式 7 1 9 :



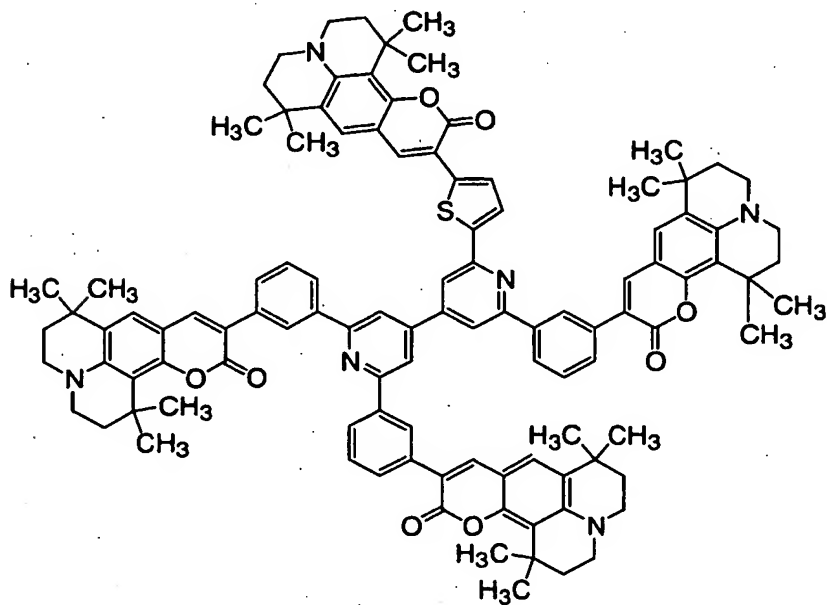
化学式 7 2 0 :



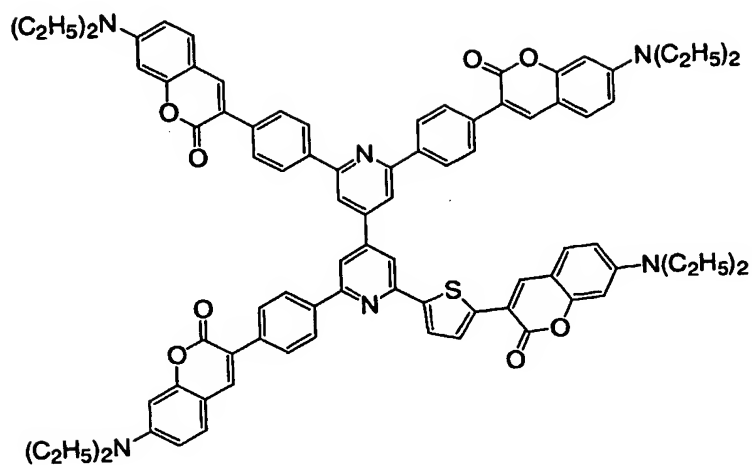
化学式 7 2 1 :



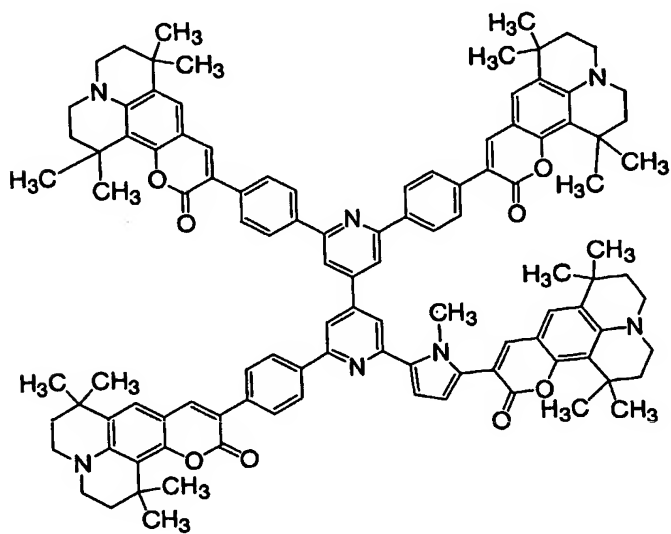
5 化学式 7 2 2 :



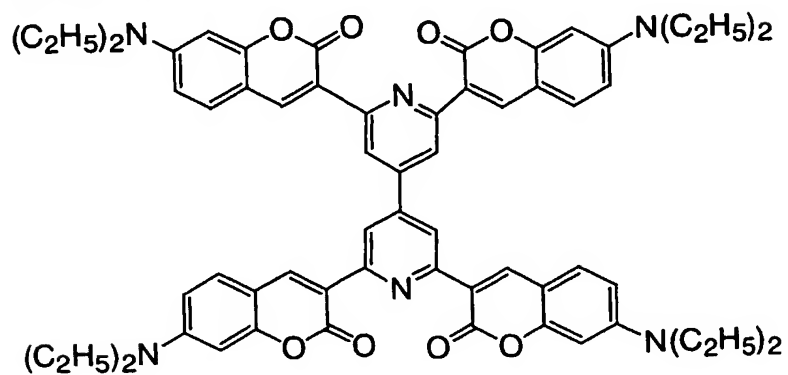
化学式 7 2 3 :



化学式 7 2 4 :



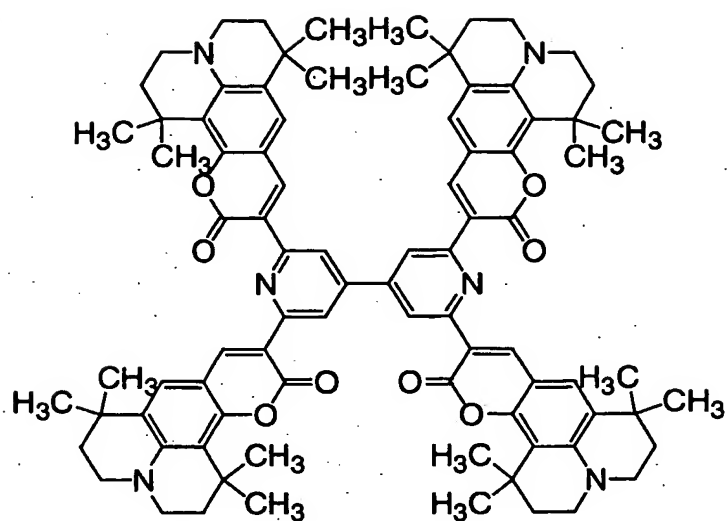
5 化学式 7 2 5 :



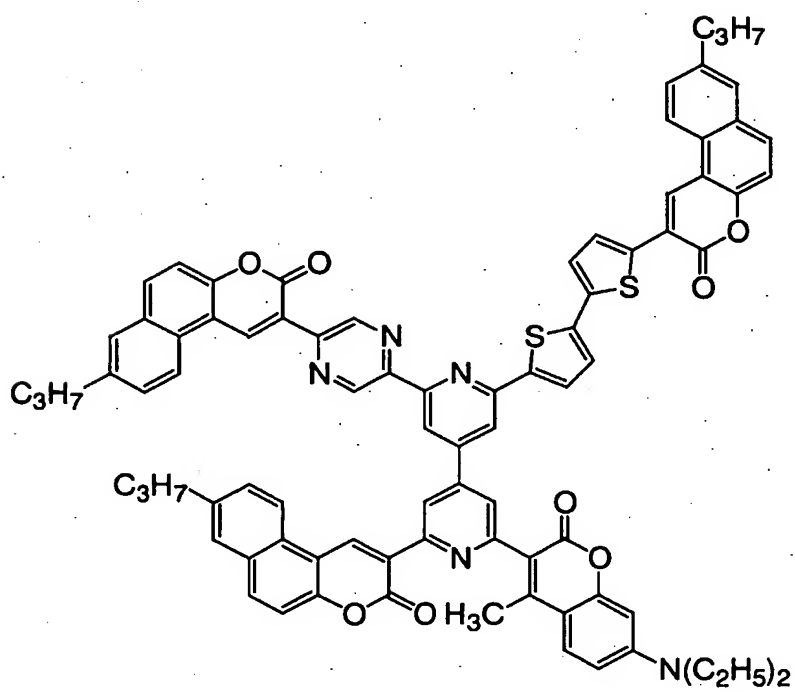


207

化学式 7 2 6 :

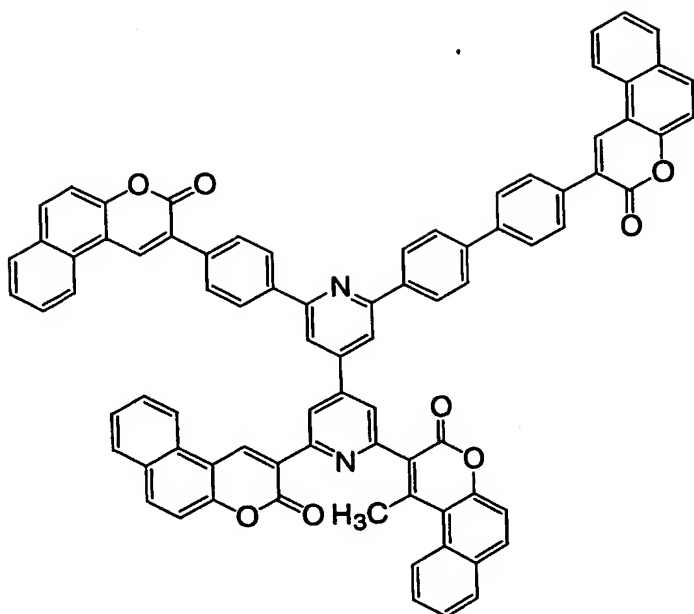


化学式 7 2 7 :

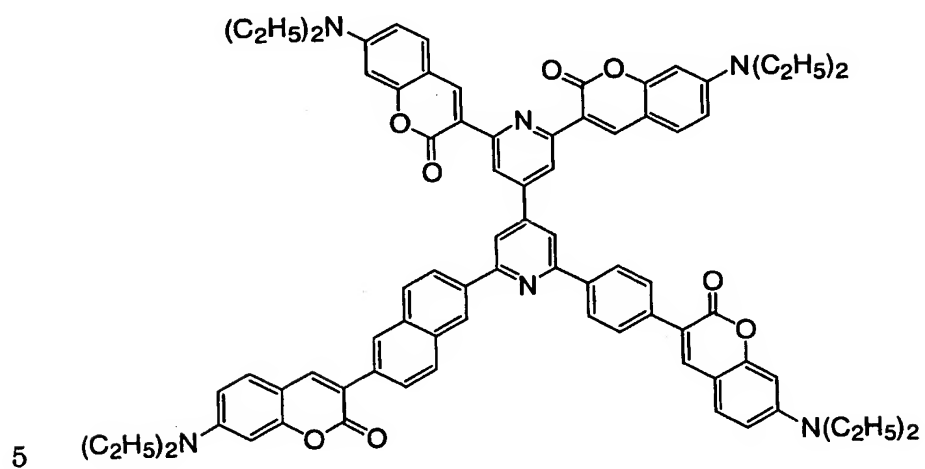


208

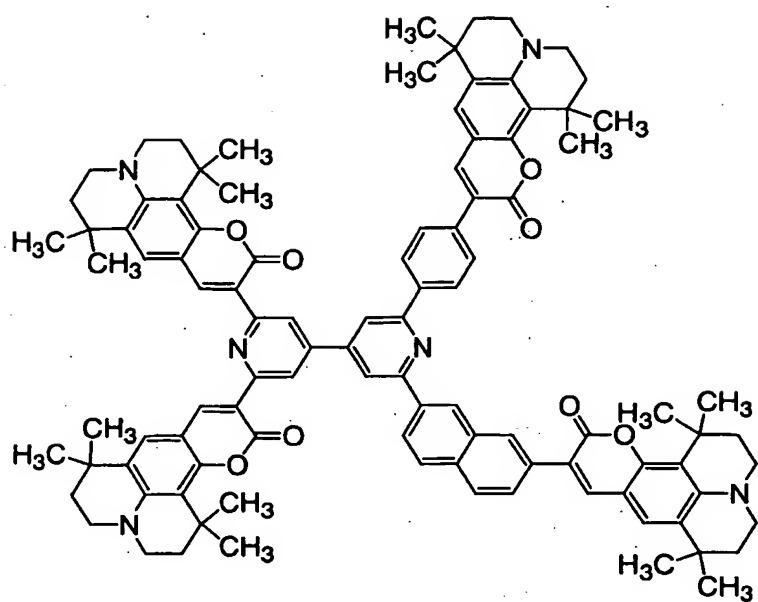
化学式 7 2 8 :



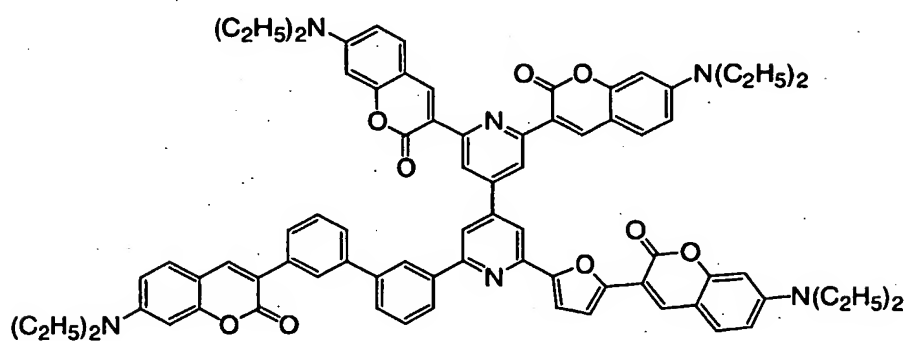
化学式 7 2 9 :



化学式 7 3 0 :

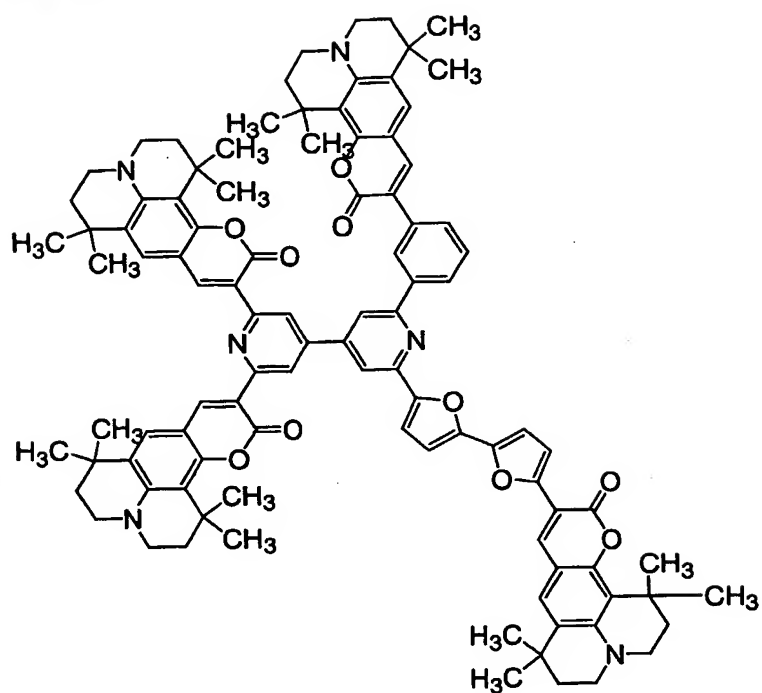


化学式 7 3 1 :

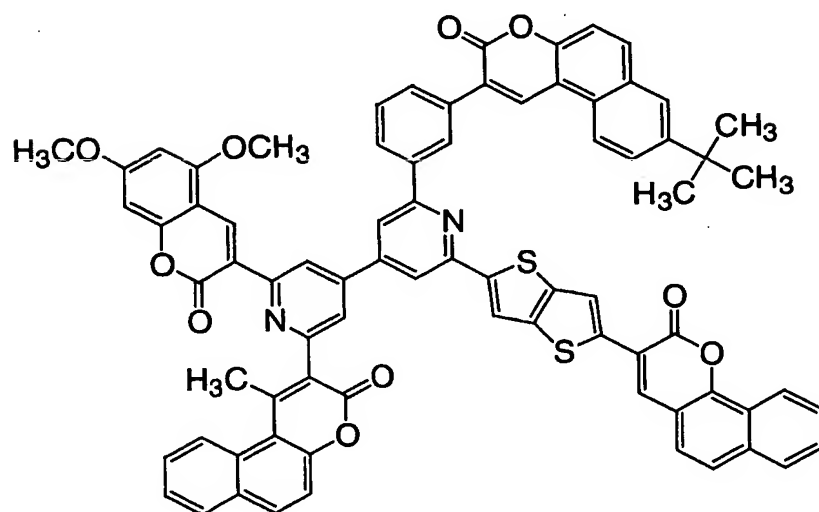


210

化学式 7 3 2 :

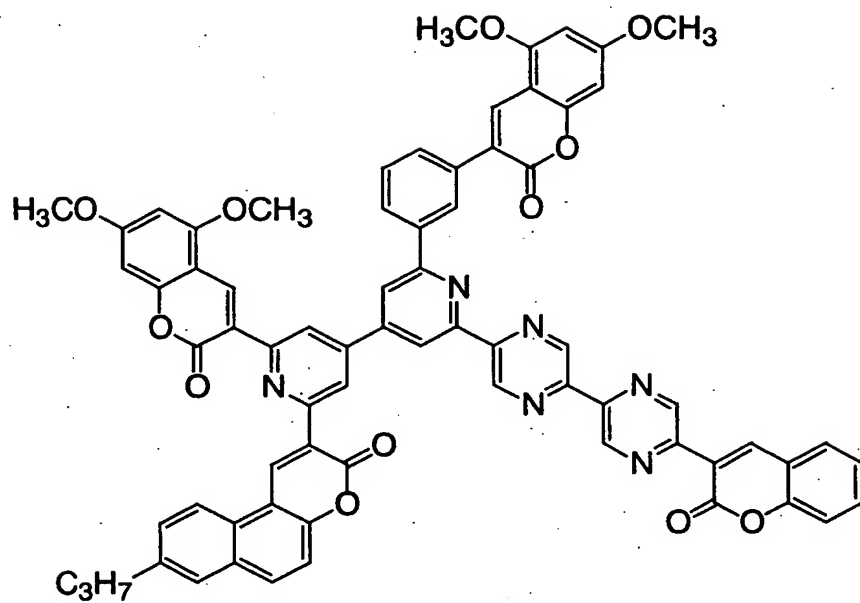


化学式 7 3 3 :

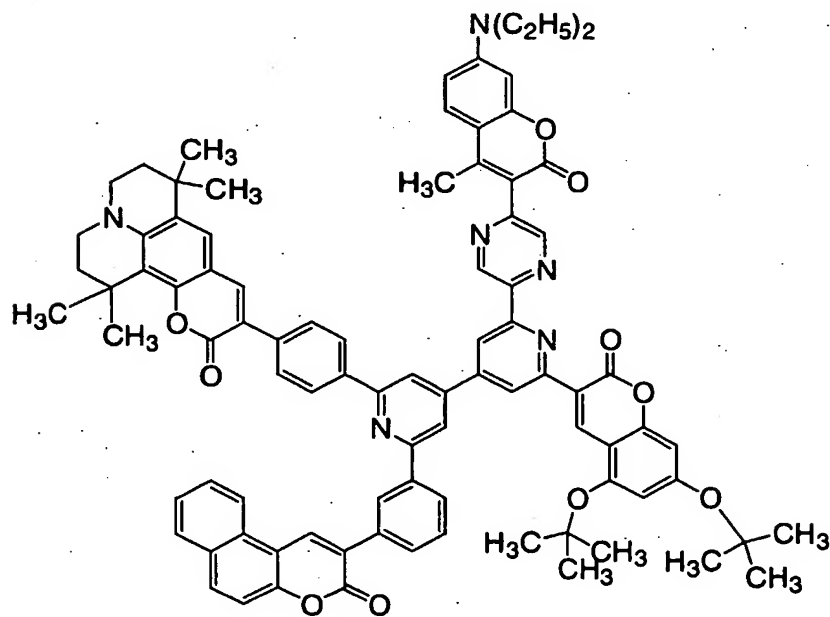


211

化学式 7 3 4 :

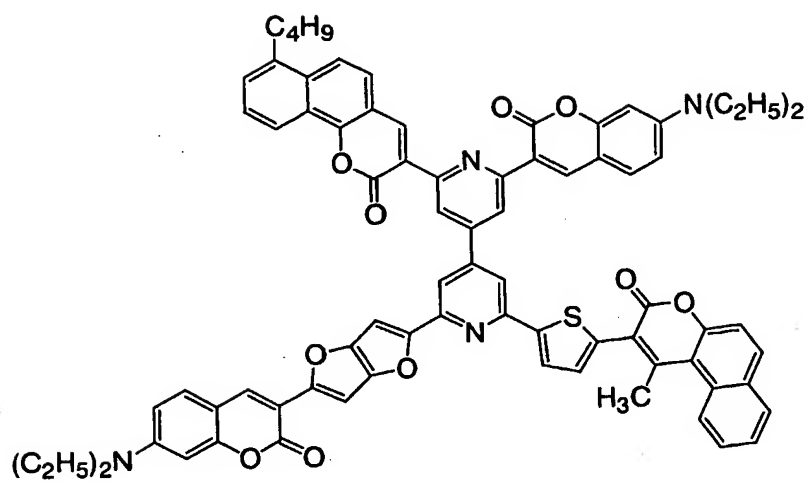


化学式 7 3 5 :

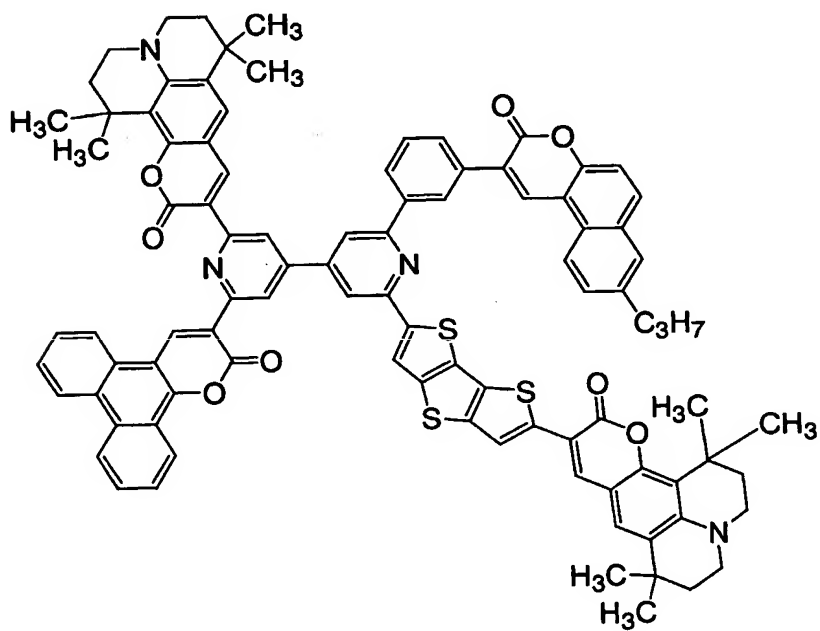


212

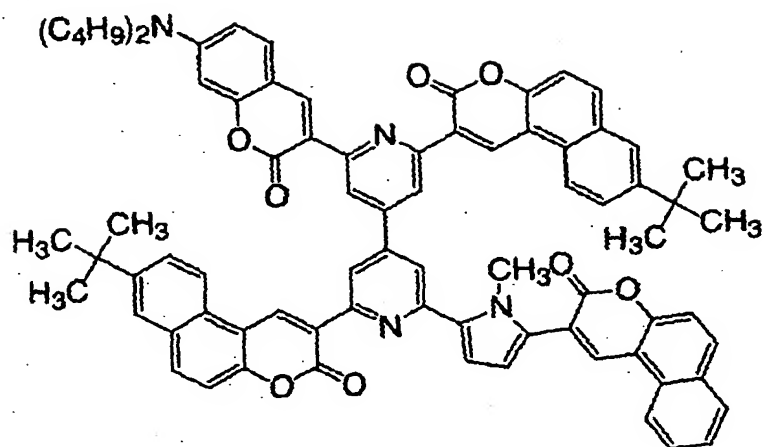
化学式 7 3 6 :



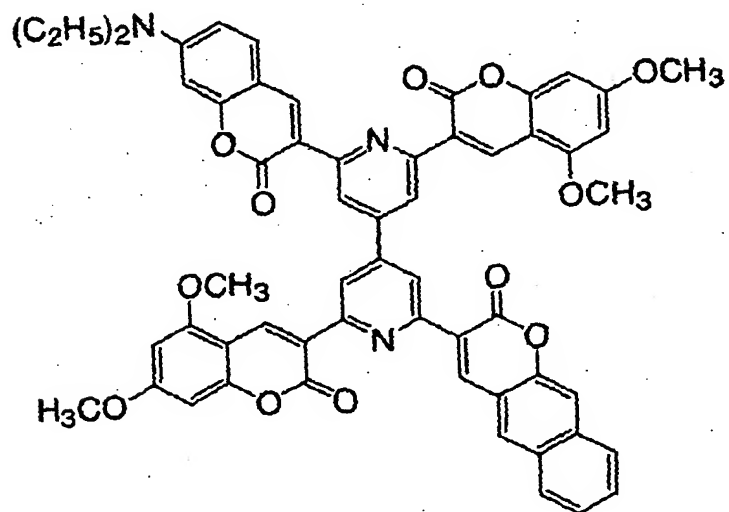
化学式 7 3 7 :



化学式 7 3 8 :

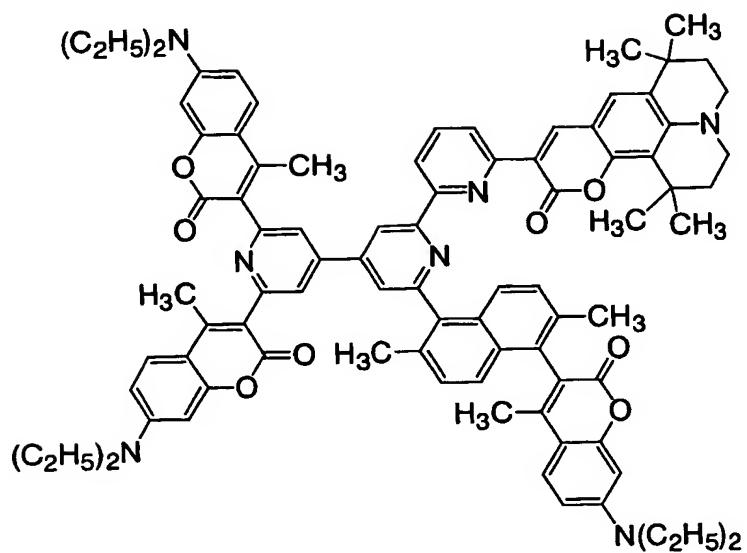


化学式 7 3 9 :

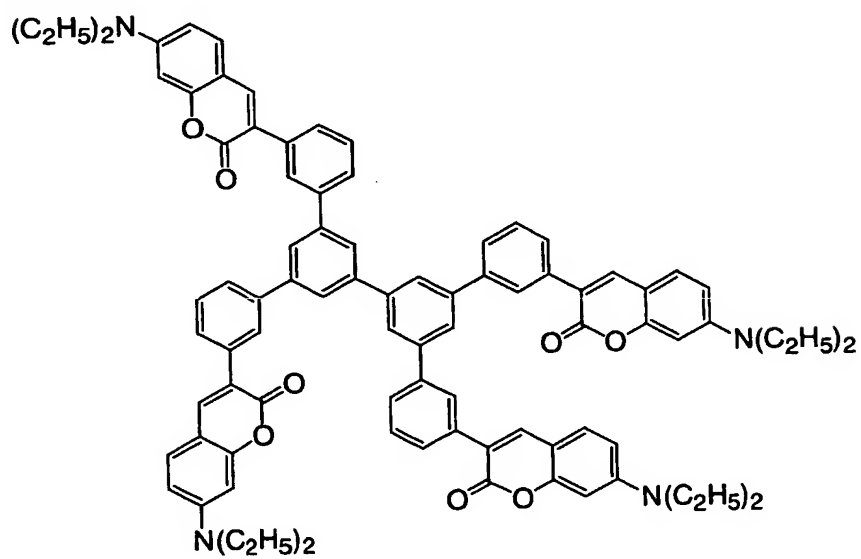


214

化学式 7 4 0 :



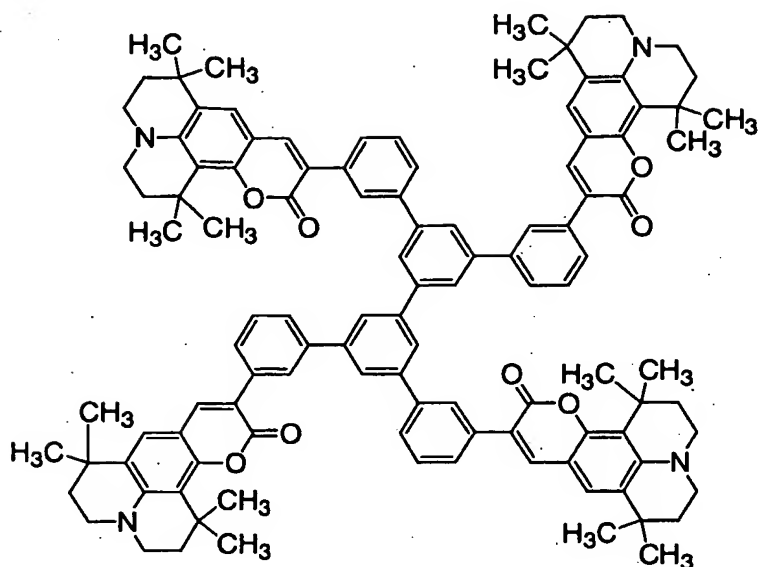
化学式 7 4 1 :



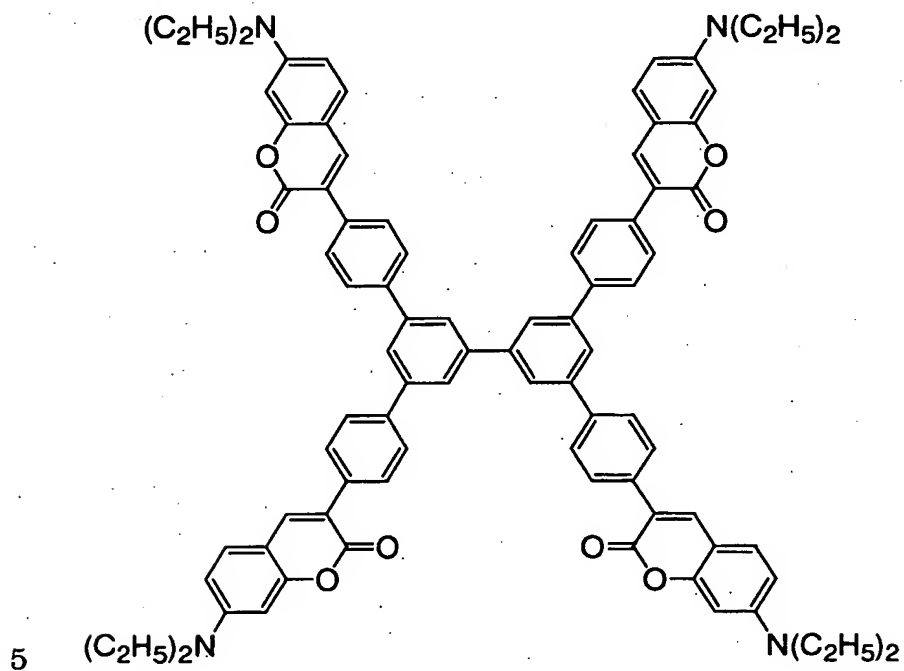


215

化学式 7 4 2 :

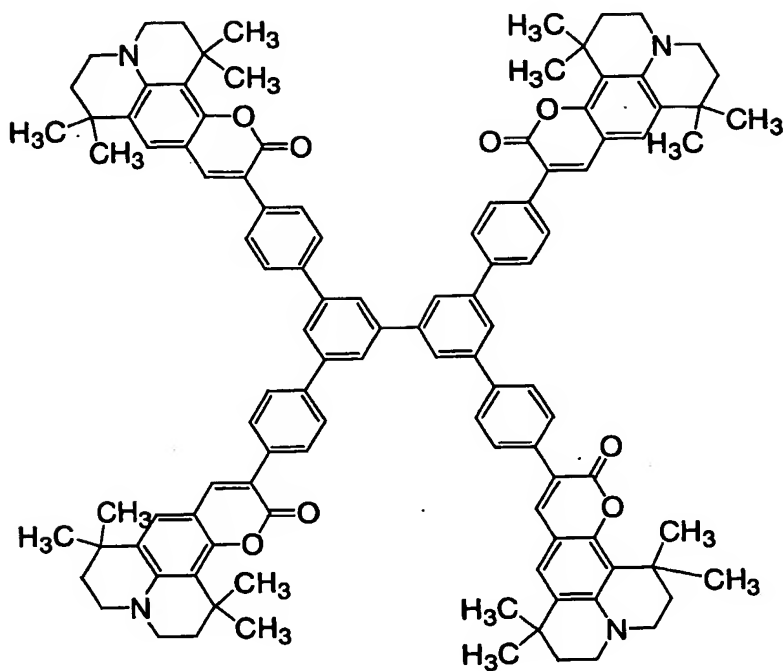


化学式 7 4 3 :

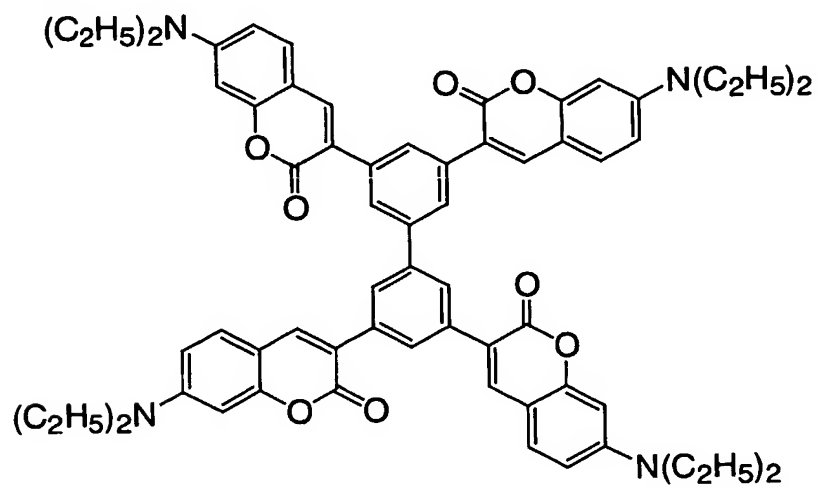


216

化学式 7 4 4 :

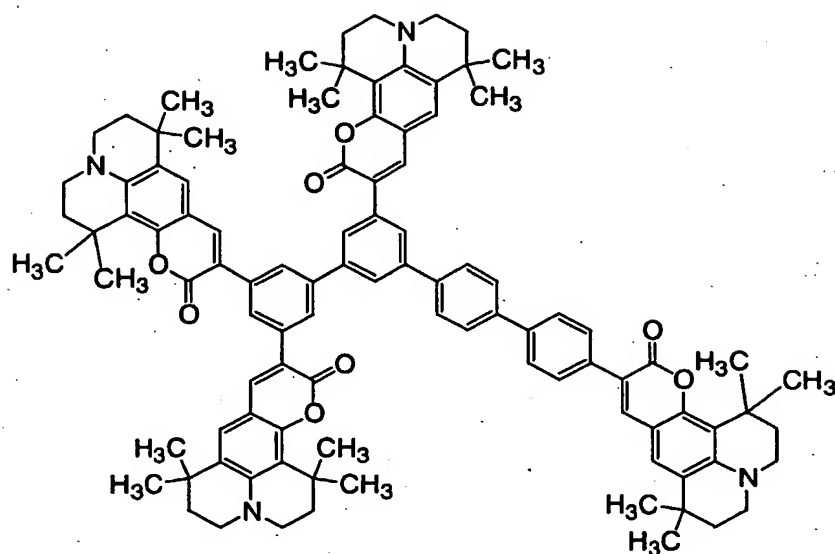


化学式 7 4 5 :

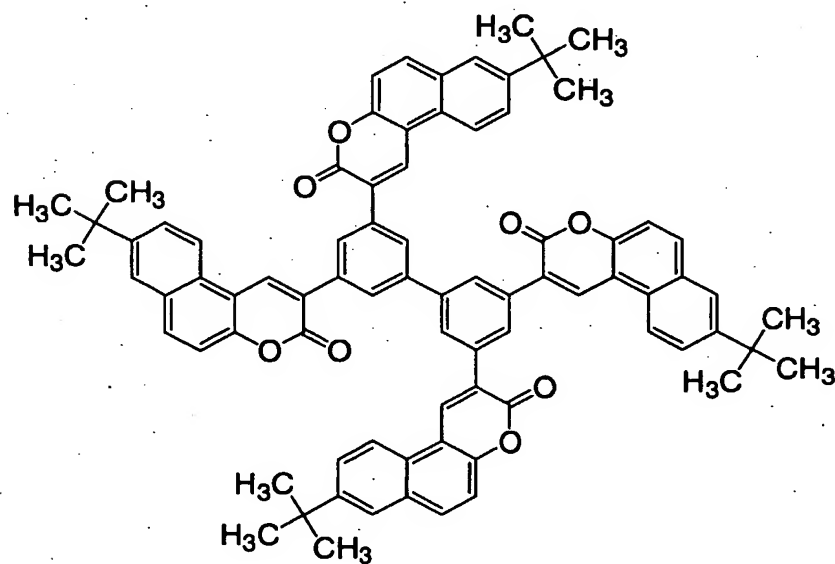


217

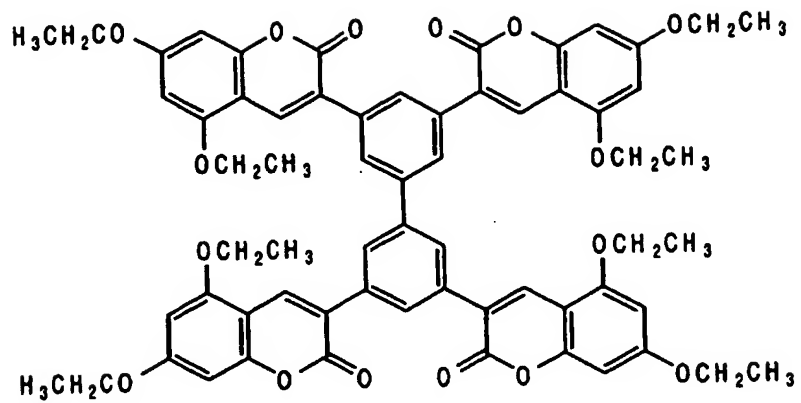
化学式 7 4 6 :



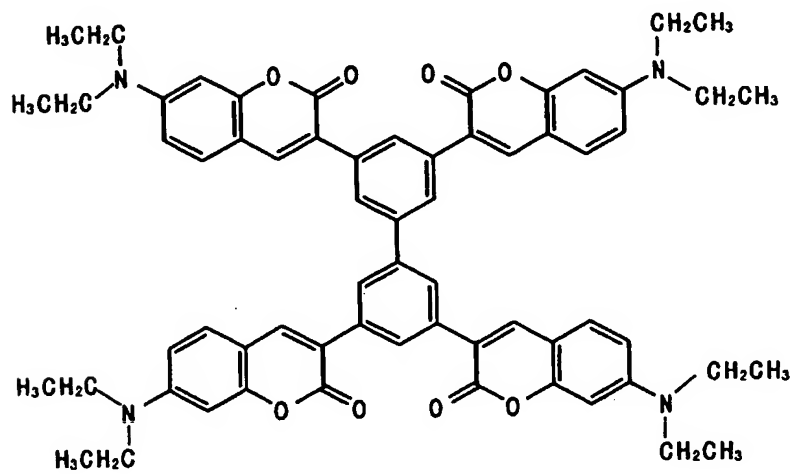
化学式 7 4 7 :



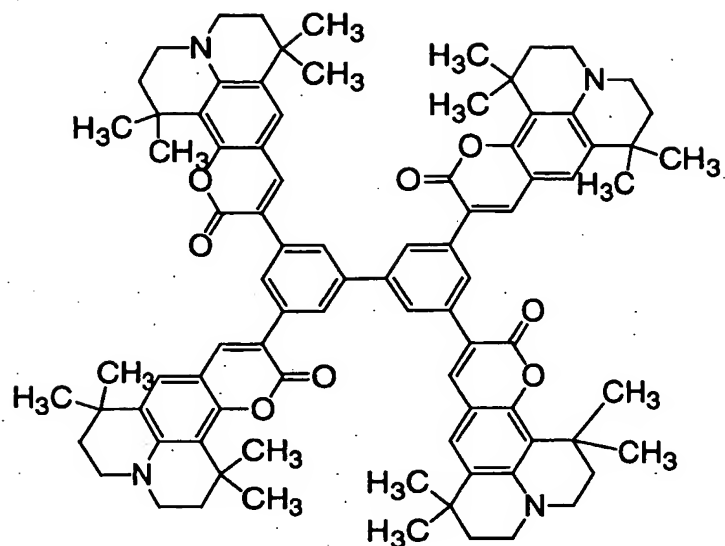
化学式 7 4 8 :



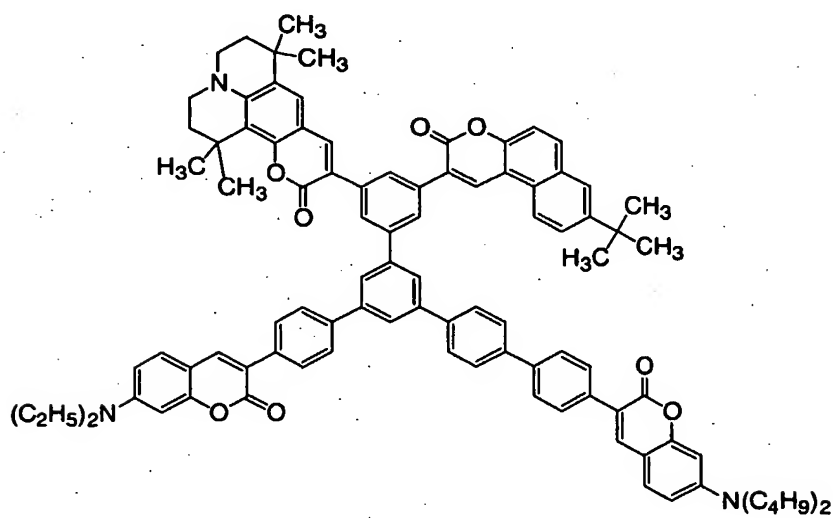
化学式 7 4 9 :



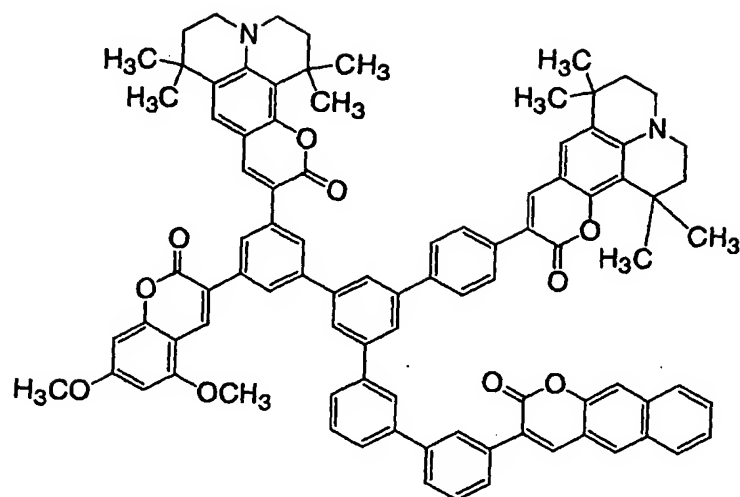
化学式 7 5 0 :



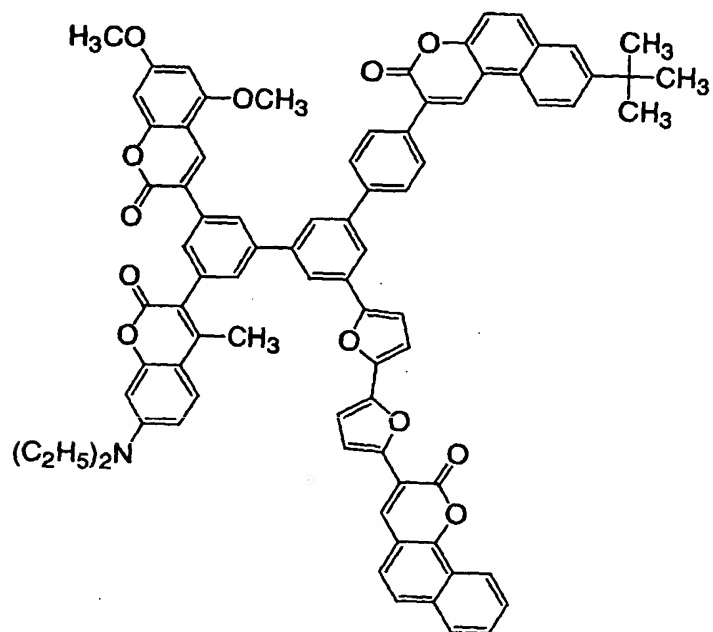
化学式 7 5 1 :



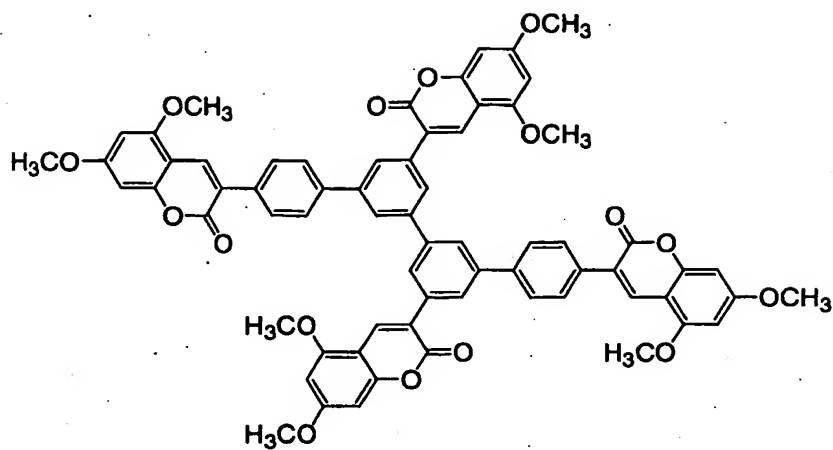
化学式 7 5 2 :



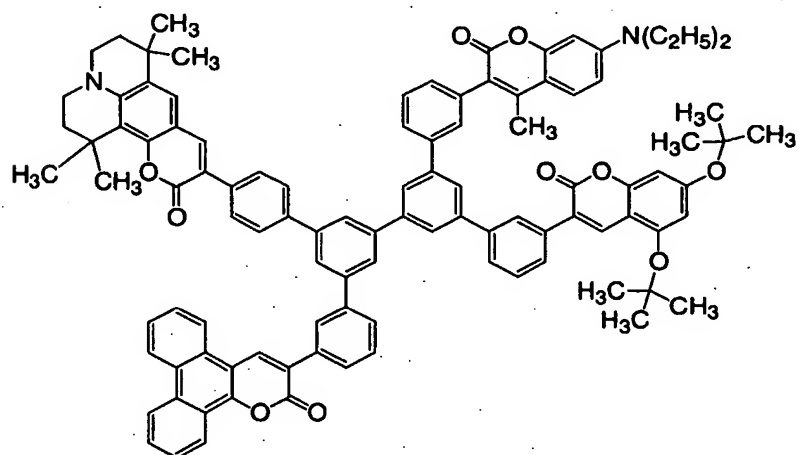
化学式 7 5 3 :



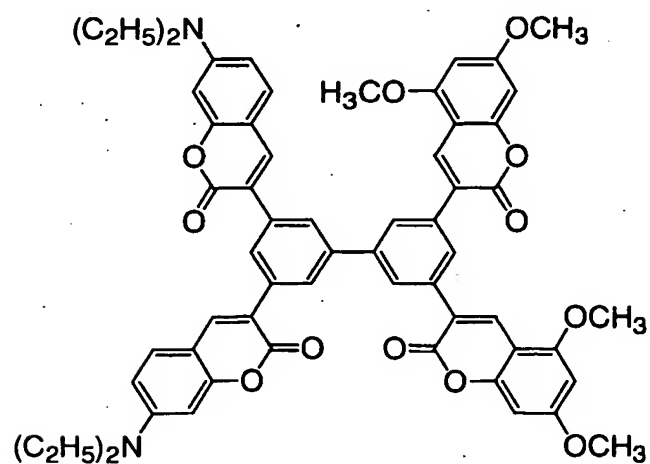
化学式 7 5 4 :



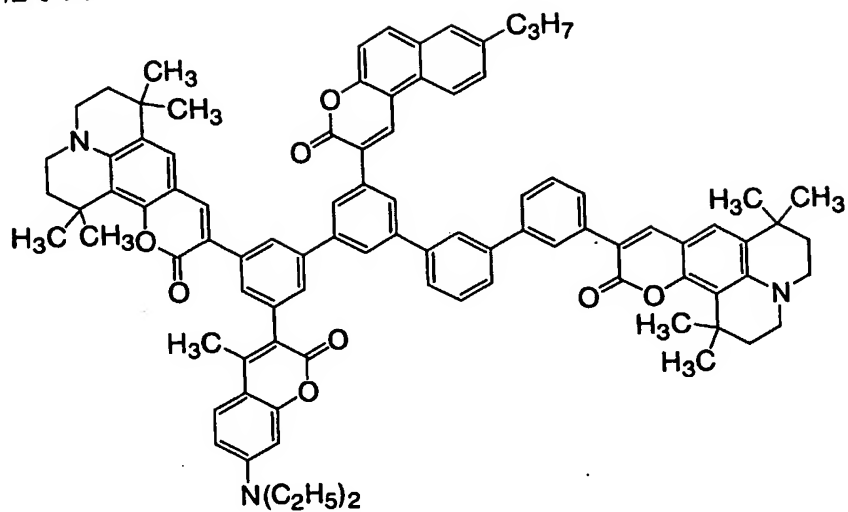
化学式 7 5 5 :



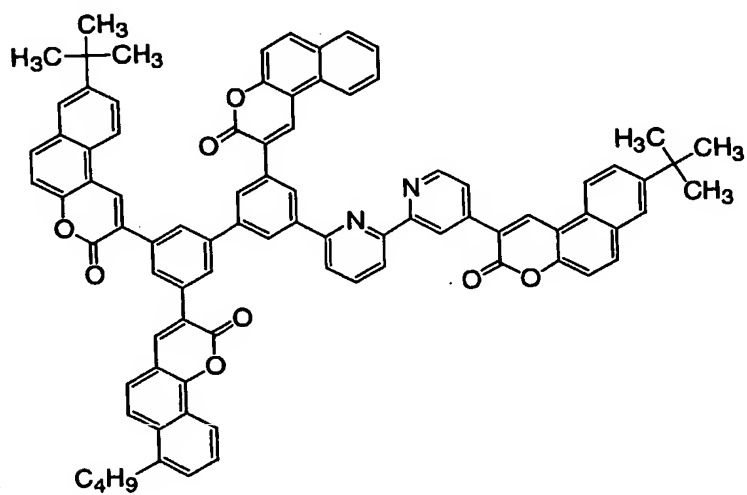
5 化学式 7 5 6 :



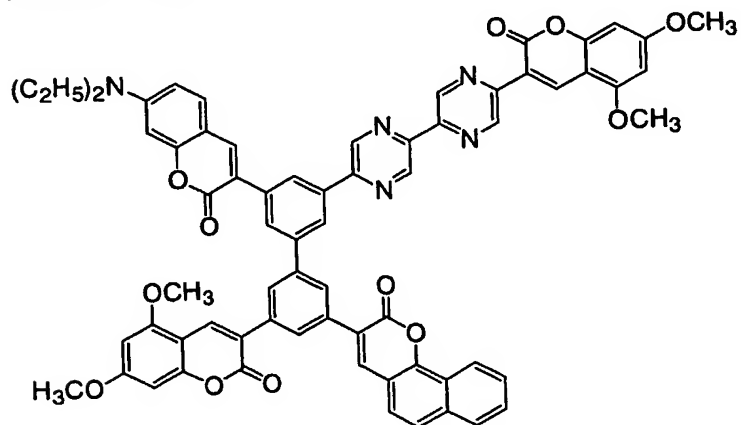
化学式 7 5 7 :



化学式 7 5 8 :

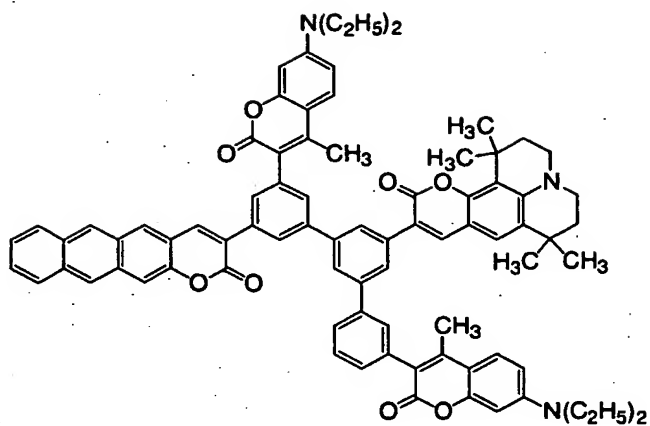


5 化学式 7 5 9 :

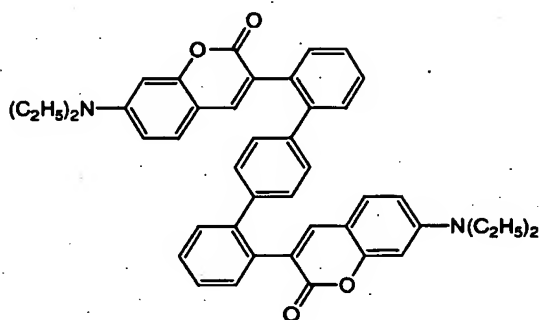




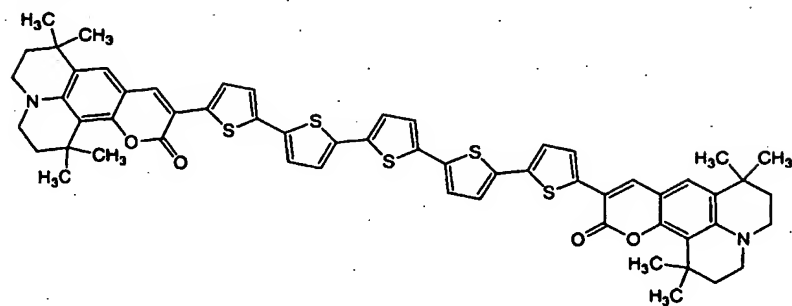
化学式 7 6 0 :



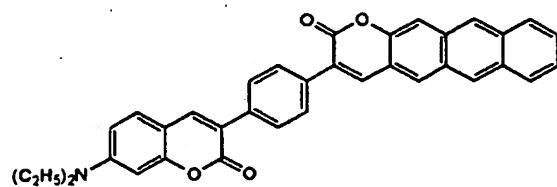
化学式 7 6 1 :



5 化学式 7 6 2 :

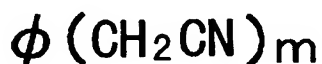


化学式 7 6 3 :

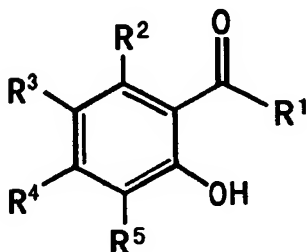


この発明のクマリン化合物は諸種の方法により調製できるけれども、経済性を重視するのであれば、アルデヒド基と活性メチレン基との脱水縮合反応を利用する方法が好適である。この方法によるときには、一般式 1 に対応する  $\phi$  を有する一般式 3 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $R^1$  乃至  $R^5$  を有する一般式 4 で表される化合物とを反応させることによって、この発明のクマリン化合物が好収量で生成する。なお、一般式 3 における  $m$  は一般式 1 におけると同様の整数である。

一般式 3 :



10 一般式 4 :



すなわち、反応容器に一般式 3 及び一般式 4 で表される化合物をそれぞれ適量とり、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、無水酢酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を加えた後、加熱環流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 2-ジブロモベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1,8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組み合わせて用いられる。

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけ

れども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。この発明によるクマリン化合物は、この方法によるか、この方法に準じて所望量を製造することができる。なお、一般式3及び一般式4で表される化合物は、いずれも、  
5 類縁化合物を調製するための汎用の方法によって得ることができ、市販品がある場合には、必要に応じて、適宜精製したうえで用いればよい。

斯くして得られるクマリン化合物は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるけれども、通常、使用に先立って、例えば、溶解、分液、傾斜、  
10 濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組み合わせて適用される。なお、この発明のクマリン化合物を高純度の発光性有機化合物を必要とする、例えば、有機EL素子用発光剤や色素レーザーにおけるレーザー作用物質と  
15 して用いる場合には、使用に先立って、例えば、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法により高度に精製しておくのが望ましい。

このうち、昇華は、1回の操作で高純度の結晶が容易に得られるうえに、操作に伴うクマリン化合物の損失が少なく、しかも、溶剤が結晶中に取り込まれることがないので、特に優れている。適用する昇華方法は、常圧昇華方法であっても  
20 減圧昇華方法であってもよいが、通常、後者の減圧昇華方法が適用される。この発明のクマリン化合物を減圧昇華するには、例えば、適量のクマリン化合物を昇華精製装置内へ仕込み、装置内を $10^{-2}$  Torrを下回る減圧、好ましくは、 $10^{-3}$  Torr以下に保ちながら、クマリン化合物が分解しないように、融点を下回るできるだけ低い温度で加熱する。昇華精製へ供するクマリン化合物の純  
25 度が比較的低い場合には、不純物が混入しないように、減圧度や加熱温度を加減することによって昇華速度を抑え、また、クマリン化合物が昇華し難い場合には、

昇華精製装置内へ希ガスなどの不活性ガスを通気することによって昇華を促進する。昇華によって得られる結晶の大きさは、昇華精製装置内における凝縮面の温度を加減することによって調節することができ、凝縮面を加熱温度よりも僅かに低い温度に保ち、徐々に結晶化させると比較的大きな結晶が得られる。

- 5      この発明によるクマリン化合物の用途について説明すると、この発明のクマリン化合物は、既述のとおり、可視領域に吸収極大を有し、分子吸光係数も大きいことから、重合性化合物を可視光へ露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感するための材料、光学フィルターの色度を調節するための材料、さらには、諸種の衣料を染色するための材料として多種多様の用途を有する。
- 10      とりわけ、この発明のクマリン化合物の多くは、その吸収極大波長が、例えば、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザーなどの気体レーザー、CdS系レーザーなどの半導体レーザー、分布帰還型若しくはブラッグ反射型Nd-YAGレーザーなどの固体レーザーをはじめとする、波長500nm付近、詳細には、450乃至550nmに発振線を有する汎用可視レーザーの発振波長に近
- 15      接していることから、斯かる可視レーザーを露出光源とする光重合性組成物へ光増感剤として配合することによって、ファクシミリ、複写機、プリンターなどの情報記録の分野や、フレキソ製版、グラビア製版などの印刷の分野、さらには、フォトレジストなどの印刷回路の分野や、光記録材料、光学材料、ホログラフイーなどの分野において極めて有利に用いることができる。
- 20      また、この発明のクマリン化合物を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の材料の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団地、布団カバー、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝
- 25      袋、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内

張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ、照明装置やブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いる情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンバイザー、サンルーフ、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、

5 充填又は収容するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色度、色調、色彩、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

10 さらに、この発明のクマリン化合物は、可視領域に蛍光極大などの発光極大を有し、励起すると比較的短波長の可視光を発光することから、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、色素レーザーにおけるレーザー作用物質としても有用である。この発明のクマリン化合物を色素レーザーに用いるには、公知の色素系レーザー発振装置を構築する場合と同様に精製し、適宜溶剤に溶解

15 し、必要に応じて、溶液のpHを適宜レベルに調整した後、レーザー発振装置における色素セル内へ封入する。この発明のクマリン化合物は、公知の類縁化合物と比較して、可視領域において極めて広い波長域で増幅利得が得られるばかりか、耐熱性、耐光性が大きく、長時間用いても劣化し難い特徴がある。この発明のクマリン化合物の発光能を適用し得る他の用途としては、例えば、酵素反応、抗原

20 抗体反応、細胞内外における信号伝達、蛋白質同士の複合体形成、蛋白質と核酸又は核酸同士のハイブリダイゼーションなどの、生体起源の物質間にみられる特異的な反応を利用する定性分析、定量分析において、酵素、基質、抗原、抗体、可溶性受容体、蛋白質、糖脂質、核酸一般などを標識するための発光剤としての用途が挙げられる。この発明のクマリン化合物により標識された生体物質は、例

25 えば、研究や診断の分野において極めて有用である。

この発明で用いるクマリン化合物は、既述のとおり、その多くが波長550nm

mより短波長、通常、420乃至520 nmに蛍光極大などの発光極大を有し、励起すると紫色乃至緑色域の可視光を発光し、しかも、ガラス状態で安定な薄膜を形成するうえに、その多くが耐熱性が大きいことから、単独又は他の発光性化合物と組み合わせることによって、紫色乃至緑色域の可視光を発光するための有機EL素子用発光剤として極めて有利に用いることができる。この発明でいう有機EL素子とは斯かるクマリン化合物を用いる電界発光素子全般を意味し、とりわけ、正電圧を印可する陽極と、負電圧を印可する陰極と、正孔と電子とを再結合させて発光を取り出す発光層と、必要に応じて、さらに、陽極から正孔を注入し輸送する正孔注入／輸送層と、陰極から電子を注入し輸送する電子注入／輸送層と、正孔が発光層から電子注入／輸送層へ移動するのを抑制する正孔ブロック層とを設けてなる単層及び積層型の有機EL素子が重要な適用対象となる。

有機EL素子の動作は、周知のとおり、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程と、電子及び正孔が固体中を移動する過程と、電子及び正孔が再結合し、一重項励起子又は三重項励起子を生成する過程と、その励起子が発光する過程とからなり、これらの過程は単層型及び積層型有機EL素子のいずれにおいても本質的に異なるところがない。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光性化合物の分子構造を変えることによってのみ上記4過程の特性を改善し得るのに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化できることから、一般的には、単層型に構成するよりも積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げて説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、アルミノ珪酸塩ガラス、アルミノ硼珪酸ガラス、石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、バリウム珪酸ガラス、バリウム硼珪酸ガラス、硼珪酸ガラスなどのガラスか、あるいは、アラミド、ポリアクリレート、ポリアリレー

ト、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、  
ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、  
ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリメチ  
ルアクリレート、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、弗素系樹脂、メラミン系樹  
5 脂などのプラスチック、アルミナ、シリコン、石英、炭化珪素などのセラミック  
をはじめとする基板材料を板状、シート状又はフィルム状に形成して用いられ、  
必要に応じて、これらは適宜積層して用いられる。好ましい基板材料としては、  
例えば、アルミノ珪酸塩ガラス、アルミノ硼珪酸ガラス、石英ガラス、硼珪酸ガ  
ラス、バリウム硼珪酸ガラスなどの、アルカリ含量、熱膨張係数がともに小さく、  
10 表面が平滑で傷がなく、研磨し易いフォトマスク用ガラスや、隣接する電気伝導  
膜との親和性に優れ、水分を透過し難い、例えば、アラミド系、エポキシ系、フ  
ェノール系、ポリアリレート系、ポリアミド系、ポリエステル系、芳香族ポリエ  
ーテル系、ポリオレフィン系、メラミン系、弗素系のプラスチックが挙げられ、  
シリコンなどの不透明なセラミック材料は透明な電極用材と組み合わせて用いら  
15 れる。発光の色度を調節する必要があるときには、例えば、基板 1 の適所にフィ  
ルター膜、色度変換膜、誘電体反射膜などの色度調節手段を設ける。

2 は陽極であり、電氣的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に亘って光  
透過率の大きい金属若しくは電気伝導性化合物の 1 又は複数を、例えば、真空蒸  
着、スパッタリング、化学蒸着 (CVD)、原子層エピタクシー (ALE)、塗  
20 布、浸漬などの方法により、基板 1 の一側に密着させて、陽極 2 における抵抗率  
が  $1 \text{ k} \Omega / \square$  以下、好ましくは、5 乃至  $50 \Omega / \square$  になるように、厚さ 10 乃至  
1,000 nm、好ましくは、50 乃至 500 nm の単層又は多層に製膜するこ  
とによって形成される。陽極 2 における電気伝導性材料としては、例えば、金、  
白金、アルミニウム、ニッケルなどの金属、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、  
25 酸化錫と酸化インジウムとの混合系 (以下、「ITO」と略記する。) などの金  
属酸化物、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電



気伝導性オリゴマー及び電気伝導性ポリマーが挙げられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸などを用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

3は正孔注入／輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、正孔注入／輸送層用材を厚さ1乃至1,000nmに製膜することによって形成される。正孔注入／輸送層用材としては、陽極2からの正孔注入と輸送を容易ならしめるべく、イオン化電位が小さく、かつ、例えば、 $10^4$ 乃至 $10^6$  V/cmの電界下において、少なくとも、 $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒の正孔移動度を発揮するものが好ましい。個々の正孔注入／輸送層用材としては、有機EL素子において汎用される、例えば、アリールアミン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、スチルベン誘導体、テトラアリールエテン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールエテン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、N-ビニルカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポルフィリン誘導体などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組み合わせられて用いられる。このうち、芳香族第三級アミンである、例えば、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、テトラアリールアミンなどのアリールアミンの単量体及び多量体が特に好ましい。

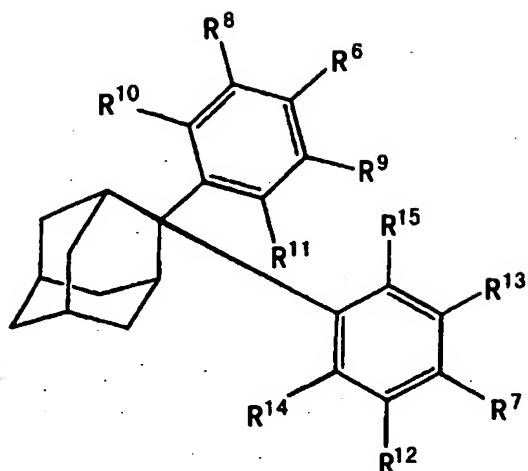
4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入／輸送層3に密着させて、この発明によるクマリン化合物の1又は複数を厚さ10乃至1,000nm、好ましくは、10乃至200nmに製膜することによって形成される。この発明のクマリン化合物は、一重項励起子、三重項励起子などの励起子を形成し易く、しかも、蛍光、燐光などの発光のエネルギー準位が好適であ

るうえに、いわゆる、発光層用材自身による発光の「濃度消光」を招来し難いことから、発光層において、ホスト化合物に対する配合比をより大きくすることによって素子の発光輝度を高めることができる。この発明のクマリン化合物と汎用のホスト化合物とを組み合わせる用いる場合、ホスト化合物に対して、この発明によるクマリン化合物を等モルまで、通常、0.1乃至10モル%、好ましくは、0.5乃至5モル%用い、両者を単層又は多層に分離してそれぞれ厚さ1乃至1,000nm、好ましくは、10乃至200nmに製膜することによって発光層4を形成する。

この発明によるクマリン化合物をゲスト化合物として用いる場合、この発明によるクマリン化合物と組み合わせる他の発光性化合物、すなわち、ホスト化合物としては、有機EL素子に汎用されるキノリノール金属錯体や、例えば、アントラセン、クリセン、コロネン、トリフェニレン、ナフタセン、ナフタレン、フェナントレン、ピセン、ピレン、フルオレン、ペリレン、ベンゾピレンなどの縮合多環式芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、クォーターフェニル、ジスチリルアリーレン、1,4-ジフェニルブタジエン、スチルベン、ターフェニル、テトラフェニルブタジエン、ビフェニルなどの環集合式炭化水素及びそれらの誘導体、オキサジアゾール、カルバゾール、ピリダジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールなどの複素環化合物及びそれらの誘導体、キナクリドン、ルブレン及びそれらの誘導体、さらには、スチリル系のポリメチン色素、アダマンタン誘導体などが挙げられる。

青色域で発光する有機EL素子における好ましいホスト化合物の一つはアダマンタン誘導体であり、その具体例として、例えば、一般式5で表されるものが挙げられる。

一般式5：



一般式 5 において、 $R^6$  及び  $R^7$  は互いに同じか異なる芳香環を表す。 $R^6$  及び  $R^7$  における芳香環としては、単環式、縮合多環式又は環集合式の芳香環、例えば、アズレン環、アセナフチレン環、アントラセン環、クリセン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ナフタレン環、ピセン環、ピレン環、フェナントレン環、フェナレン環、ペリレン環、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、さらには、これらの組合わせによる芳香環が挙げられる。一般式 5 で表されるアダマ

5    ンタン誘導体のうちでも、発光能とともに、正孔注入／輸送能及び／又は電子注

入／輸送能を兼備する、ベンゼン環、ナフタレン環又はフェナントレン環を基本

10    骨格とする縮合多環式の芳香環、例えば、クリセン環、ナフタセン環、ピセン環、

ピレン環、ペリレン環などを有するものが好ましい。

斯かる芳香環は置換基を 1 又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロベニル基、1-プロベニル基、2-プロベニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンテン-4-イニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基などの脂

15

- 肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、ビフェニル基などの
- 5    の芳香族炭化水素基、フリル基、チエニル基、ピペリジノ基、キノリル基などの複素環基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベン
- 10    ゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ジペン
- 15    チルアミノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基などのハロゲン基、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基などのカルバモイル基、オ
- 20    キソ基、チオオキソ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミルオキシ基、チオホルミル基、カルボキシ基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナート基、イソシアナート基、チ
- 25    オシアナート基、イソチオシアナート基、ニトロ基、イミノ基、ヒドラジノ基、さらには、それらの組合わせによる置換基が挙げられる。一般式 5 における  $R^8$  乃至  $R^{15}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、個々の置換基としては、例えば、 $R^6$  及び  $R^7$  におけると同様のものが挙げられる。個々のアダマ
- ンタン誘導体としては、例えば、特開 2001-110572 号公報などに開示されたものが挙げられる。

一方、緑色域で発光する有機 EL 素子における好ましいホスト化合物の一つと

して、例えば、キノリノール金属錯体を挙げるができる。この発明でいうキノリノール金属錯体とは、分子内にピリジン残基とヒドロキシ基とを有する、例えば、8-キノリノール類、ベンゾキノリン-10-オール類などの配位子としてのキノリノール類と、そのピリジン残基における窒素原子から電子対の供与を受けて配位子と配位結合を形成する、通常、中心原子としての一価、二価又は三価の、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの周期律表における第1族、第2族、第12族又は第13族に属する金属若しくはその酸化物からなる錯体一般を意味する。配位子が8-キノリノール類又はベンゾキノリン-10-オール類のいずれかである場合には、それらは置換基を1又は複数有していてもよく、ヒドロキシ基が結合している8位又は10位の炭素以外の炭素へ、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、さらには、これらの組合わせによる置換基の1又は複数が結合することを妨げない。キノリノール金属錯体が分子内に2以上の配位子を有する場合、それらの配位子は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。

個々のキノリノール金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-

- メトキシ-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (4, 5-ジメチル-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (4, 6-ジメチル-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (5-プロモ-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (5-シアノ-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (5-スルホニル-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス (5-プロピル-8-キノリノラート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウムオキシドなどのアルミニウム錯体、ビス (8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (3, 4-ジメチル-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (4, 6-ジメチル-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (5-クロロ-8-キノリノラート) 亜鉛、ビス (5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート) 亜鉛などの亜鉛錯体、ビス (8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (3, 4-ジメチル-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (4, 6-ジメチル-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (5-クロロ-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (4, 6-ジメチル-8-キノリノラート) ベリリウム、ビス (10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート) ベリリウムなどのベリリウム錯体、ビス (8-キノリノラート) マグネシウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) マグネシウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) マグネシウム、ビス (2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート) マグネシウム、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート) マグネシウム、

ビス(3, 4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(4, 6-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート)マグネシウムなどのマグネシウム錯体、トリス(8-キノリノラート)インジウムなどのインジウム錯体、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)ガリウムなどのガリウム錯体、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)カルシウムなどのカルシウム錯体が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組み合わせて用いられる。なお、上記したホスト化合物は単なる例示であって、この発明で用いるホスト化合物は決してこれらに限定されてはならない。

- 10 5は電子注入／輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、発光層4に密着させて、電子親和力の大きい有機化合物か、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルボジイミド、ジスチリルピラジン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、シラザン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、トリアゾール誘導体、複素環化合物のテトラカルボン酸誘導体、
- 15 フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、発光層4におけると同様のキノリノール金属錯体、さらには、アニリン、チオフエン、ピロールなどを反復単位とする電気伝導性オリゴマー又は電気伝導性ポリマーの1又は複数を厚さ10乃至500nmに製膜することによって形成される。複数の電子注入／輸送層用材を用いる場合には、その複数の電子注入／輸送層用材を均一に混合して単層に形成
- 20 しても、混合することなく、電子注入／輸送層用材ごとに隣接する複数層に形成してもよい。正孔ブロック層を設けるときには、電子注入／輸送層5の形成に先立って、陽極2におけると同様の方法により、発光層4に密着させて、例えば、2-ビフェニル-4-イル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-[1, 3, 4]オキサジアゾール、2, 2-ビス[5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル-1, 4-フェニレン]ヘキサフルオロプロパン、
- 25 1, 3, 5-トリス-(2-ナフタレン-1-イル-[1, 3, 4]オキサジア

ゾール-5-イル)ベンゼンなどのオキサジアゾール系化合物をはじめとする正孔ブロック用材による薄膜を形成する。正孔ブロック層の厚さは、電子注入/輸送層5の厚さや有機EL素子の動作特性などを勘案しながら、1乃至100nm、通常、5乃至50nmの範囲に設定する。

- 5 6は陰極であり、通常、電子注入/輸送層5に密着させて、電子注入/輸送層5において用いられる化合物よりも仕事関数の低い(通常、5eV以下)、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅、アルミニウム、インジウム、イッテルビウムなどの金属、合金若しくは金属酸化物又は電気伝導性化合物を単独又は組み合わせて蒸着することによって形成する。
- 10 陰極6の厚さについては特に制限がなく、電気伝導性、製造コスト、素子全体の厚さ、光透過性などを勘案しながら、通常、抵抗率が1k $\Omega$ / $\square$ 以下になるように、厚さを10nm以上、好ましくは、50乃至500nmに設定する。なお、陰極6と、有機化合物を含有する電子注入/輸送層5との間に、密着性を高めるために、必要に応じて、例えば、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、
- 15 ナфтаセン化合物、有機シリコン化合物、有機燐化合物などを含んでなる界面層を設けてもよい。また、電子の陰極6からの電子注入/輸送層5への移動を容易ならしめるために、陽極2におけると同様の方法により、陰極6における電子注入/輸送層5へ接する側に、例えば、弗化リチウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物による厚さ0.1乃至2nmの薄膜を形成してもよい。
- 20

このように、この発明の有機EL素子は、基板上に、陽極、発光層及び陰極、さらには、必要に応じて、正孔注入/輸送層、電子注入/輸送層及び/又は正孔ブロック層を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することによって得ることができる。各層を形成するに当たっては、有機化合物の酸化や分解、さら

25 には、酸素や水分の吸着などを最小限に抑えるべく、高真空下、詳細には、10<sup>-5</sup>Torr以下で一貫作業するのが望ましい。また、発光層を形成するに当た



っては、あらかじめ、ホスト化合物とゲスト化合物とを所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両者の蒸着速度を互いに独立して制御することによって、発光層における両者の配合比を調節する。斯くして構築した有機EL素子は、使用環境における劣化を最小限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、

- 5 例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、保護膜を形成したり、あるいは、防湿塗料を塗布したり、紫外線硬化樹脂などによる保護膜で覆うのが望ましい。さらには、有機EL素子の構造にもよるけれども、発光層からの発光を効率良く素子外へ取り出すために、必要に応じて、素子内の適所へ、例えば、輪帯板や、一次元若しくは二次元の反射型又は透過型の回折格子などの、素子における発光取出面に対する発光の入射角を変化させる回折手段
- 10 子を単独又は適宜組み合わせて設け、素子内の有機層と無機層との界面、あるいは、発光取出面と大気との界面における全反射を抑制するようにしてもよい。

- この発明による有機EL素子の使用方法について説明すると、この発明の有機EL素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性電圧を間欠的に印可するか、
- 15 あるいは、比較的低電圧の非パルス性電圧（通常、2乃至50V）を連続的に印可して駆動する。この発明の有機EL素子は、陽極の電位が陰極より高いときのみ発光する。したがって、この発明の有機EL素子へ印可する電圧は直流であっても交流であってもよく、また、印可する電圧の波形、周期も適宜のものとするればよい。交流を印可すると、この発明の有機EL素子は、原理上、印可する交
- 20 流の波形及び周期に応じて輝度が増減したり点滅を繰り返す。図1に示す有機EL素子の場合、陽極2と陰極6との間に電圧を印可すると、陽極2から注入された正孔が正孔注入／輸送層3を経て発光層4へ、また、陰極6から注入された電子が電子注入／輸送層5を経て発光層4へそれぞれ到達する。その結果、発光層4において正孔と電子との再結合が生じ、それにより生じた励起状態のクマリン
- 25 化合物から目的とする発光が陽極2及び基板1を透過して放出されることとなる。この発明の有機EL素子は、クマリン化合物や組み合わせて用いるホスト化合物

の構造、配合割合にもよるけれども、波長 470 nm 付近の可視領域、通常、420 乃至 520 nm の紫色乃至緑色域に蛍光極大などの発光極大を有する。その発光は、国際照明委員会 (CIE) による xy 色度図上において、通常、x が 0.1 乃至 0.4 の範囲に、また、y が 0.1 乃至 0.7 の範囲にある。

- 5 この発明の有機 EL 素子は、耐久性に優れているうえに、発光効率が高く、その結果として、輝度を大きくすることが容易なので、発光体や情報を視覚的に表示する情報表示機器において多種多様の用途を有することとなる。この発明の有機 EL 素子を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量のパネル状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写
- 10 装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測装置、分析装置、計器一般、通信装置、医療用電子計測機器、民生用及び業務用電子機器一般、さらには、車輛、船舶、航空機、宇宙船などに搭載する機器一般、航空機の管制機器、インテリア、看板、標識などにおける省エネルギーにして省スペースな光源又は情報表示素子として極めて有用である。この
- 15 発明の有機 EL 素子を、例えば、車輛、船舶、航空機、宇宙船などにおける計測器、コンピューター端末機、テレビジョン受像機、録画機、ゲーム機、時計、計算機、電話機、通信機、カーナビゲーション装置、オシロスコープ、レーダー、ソナー、看板、標識などの情報表示機器における表示手段として用いる場合には、この発明による有機 EL 素子を単用するか、あるいは、必要に応じて、青色域、
- 20 緑色域及び／又は赤色域の可視光を発光する他の有機 EL 素子や、発光の色度、色調を調節するための適宜フィルター類と組合わせつつ、斯界において汎用される単純マトリックス方式やアクティブマトリックス方式の駆動回路を適用して駆動する。

- ところで、この発明によるクマリン化合物は、既述のとおり、550 nm より
- 25 短波長、詳細には、350 乃至 500 nm 付近の波長域に吸収極大を有し、しかも、吸収極大波長における分子吸光係数が  $1 \times 10^4$  以上、好ましくは、 $3 \times 1$

0<sup>4</sup>以上と大きいことから、有機EL素子における発光層用材としての用途に加えて、有機EL素子による発光の色度を所望のレベルに調節するための色度調節用材としても有用である。したがって、この発明でいう有機EL素子とは、特定のクマリン化合物を発光層用材として含んでなるものは言うにおよばず、それに

5 加えて、発光性化合物による電界発光の色度を調節する目的で、発光層以外の部分において特定のクマリン化合物を単用したり、光吸収能を有する他の化合物の1又は複数と併用する有機EL素子全般を包含するものとする。

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

## 10 実施例 1

### <クマリン化合物>

反応容器に適量のキシレンをとり、N，N－ジエチルアミノサリチルアルデヒド3.86gとm－フェニレンジアセトニトリル1.56gとを分散させ、攪拌しながら適量の酢酸及びピリジンを加え、加熱溶解した後、2時間加熱環流して

15 反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、適量のメタノールを加え、析出した結晶を採取し、クロロホルム／メタノール混液を用いて再結晶させたところ、化学式1で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色針状結晶が3.73g得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペ

20 クトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長410nm及び465nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.24 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。

また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は220乃至227℃に融点を、88℃付近にガラス転移点を、また、422℃付近に分解点を示した。さらに、常法にしたがってクロロ

25 ホルム－d溶液における<sup>1</sup>H－核磁気共鳴スペクトル（以下、「<sup>1</sup>H－NMRスペクトル」と略記する。）を測定したところ、化学シフト $\delta$ （ppm、TMS）

が 1. 2 3 (1 H, t)、3. 4 3 (8 H, q)、6. 5 4 (2 H, d)、6. 6 0 (2 H, d d)、7. 3 3 (2 H, d)、7. 4 2 乃至 7. 4 8 (1 H, m)、7. 6 7 乃至 7. 7 0 (2 H, m)、7. 7 7 (2 H, s) 及び 7. 9 8 (1 H, m) の位置にピークが観察された。

- 5 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機 EL 素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

10

#### 実施例 2

##### <クマリン化合物>

- 15 N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒドに代えて 4, 6-ジメトキシサリチルアルデヒド 3. 6 5 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 4 で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色針状結晶が 0. 5 g 得られた。

- 20 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 3 5 4 nm 及び 4 3 6 nm 付近に吸収極大 ( $\epsilon = 4. 6 3 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。
- また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は 3 0 7 乃至 3 1 2 °C に融点を、1 1 6 °C 付近にガラス転移点を、また、4 1 2 °C 付近に分解点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が 3. 8 8 (6 H, s)、3. 9 2 (6 H, s)、6. 3 1 (2 H, d)、6. 4 7 (2 H, d)、7. 4 8 乃至 7. 5 1 (1 H, m)、7. 7 1 乃至 7. 7 4 (2 H, m)、7. 9 9 (1 H, m) 及び 7. 1 7 (2 H,
- 25

s) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、

- 5 励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

### 実施例 3

#### <クマリン化合物>

- 10 m-フェニレンジアセトニトリルに代えてp-フェニレンジアセトニトリルを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式21で表されるこの発明のクマリン化合物の黄色結晶が2.0g得られた。

- 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長425nm及び4  
15 95nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.68 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。  
また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は297乃至310℃に融点を、また、419℃付近に分解点を示し、ガラス転移点は観察されなかった。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフトδ (ppm, TMS) が1.23 (12H, t)、3.44 (8H, q)、6.  
20 54 (2H, d)、6.60 (2H, dd)、7.33 (2H, d)、7.73 (2H, s) 及び7.76 (4H, s) の位置にピークが観察された。

- 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、  
25 励起すると青緑色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物

は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例 4

##### 〈クマリン化合物〉

- 5      N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド及びm-フェニレンジアセトニトリルに代えて、それぞれ、4, 6-ジメトキシサリチルアルデヒド 3. 65 g 及びp-フェニレンジアセトニトリル 1. 56 g を用いた以外は実施例 1 における同様に反応させたところ、化学式 24 で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が 0. 56 g 得られた。
- 10      結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 377 nm 及び 466 nm 付近に吸収極大 ( $\epsilon = 5. 03 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、
- 15      本例のクマリン化合物は 320 乃至 325℃ に融点を、また、409℃ 付近に分解点を示し、ガラス転移点は観察されなかった。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が 3. 88 (6H, s)、3. 93 (6H, s)、6. 32 (2H, d)、6. 47 (2H, d)、7. 79 (4H, s) 及び 8. 17 (2H, s) の位置にピークが観察された。
- 20      熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

### ＜クマリン化合物＞

N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド及びm-フェニレンジアセトニトリルに代えて、それぞれ、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミルユロリジン5. 5 g及びp-フェニレンジアセトニトリル1. 56 gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式22で表されるこの発明のクマリン化合物の黄色紛状結晶が1. 5 g得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長442 nm及び508 nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.34 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。

また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は369乃至375℃に融点を、181℃付近にガラス転移点を、また、429℃付近に分解点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、化学シフト $\delta$  (ppm, TMS) が1. 32 (12 H, s)、1. 60 (12 H, s)、1. 75乃至1. 83 (8 H, m)、3. 23乃至3. 32 (8 H, m)、7. 26 (2 H, s)、7. 70 (2 H, s) 及び7. 78 (4 H, s) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると緑色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

### 実施例6

### ＜クマリン化合物＞

m-フェニレンジアセトニトリルに代えて1, 3, 5-ベンゼントリアセトニ

トリル 1.3 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 209 で表されるこの発明のクマリン化合物の黄色結晶が 2.6 g 得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 412 nm 及び 466 nm 付近に吸収極大 ( $\epsilon = 1.16 \times 10^5$ ) 及び蛍光極大が観察された。

また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は 202 乃至 211 °C に融点を、142 °C 付近にガラス転移点を、また、427 °C 付近に分解点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が 1.24 (18H, t)、3.44 (12H, q)、6.54 (3H, d)、6.61 (3H, dd)、7.36 (3H, d)、7.86 (3H, s) 及び 8.03 (3H, s) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機 EL 素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例 7

#### 20 <クマリン化合物>

N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド及び m-フェニレンジアセトニトリルに代えて、それぞれ、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミルユロリジン 5.5 g 及び 1, 3, 5-ベンゼントリアセトニトリル 1.3 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 210 で表されるこの発明のクマリン化合物の黄色結晶が 0.33 g 得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スベ



クトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長426nm及び480nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 1.15 \times 10^5$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は413乃至417℃に融点を、233℃付近にガラス転移点を、また、456℃付近に分解点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト $\delta$  (ppm, TMS) が1.32 (18H, s)、1.61 (18H, s)、1.77乃至1.85 (12H, m)、3.22乃至3.32 (12H, m)、7.21 (3H, s)、7.90 (3H, s) 及び8.21 (3H, s) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例8

##### <クマリン化合物>

m-フェニレンジアセトニトリルに代えて3,3'-ビフェニルジアセトニトリル2.32gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式4.1で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色粉状結晶が1.5g得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長404nm及び466nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.41 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、

本例のクマリン化合物は183乃至193℃に融点を、99℃付近にガラス転移点を、また、436℃付近に分解点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフトδ (ppm, TMS) が1.23 (12H, t)、3.43 (8H, q)、6.55 (2H, d)、6.60 (2H, dd)、7.33 (2H, d)、7.46乃至7.51 (2H, m)、7.59乃至7.61 (2H, m)、7.71乃至7.73 (2H, m)、7.76 (2H, s) 及び7.89乃至7.90 (2H, m) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

## 15 実施例9

### <クマリン化合物>

m-フェニレンジアセトニトリルに代えて4,4'-ビフェニルジアセトニトリル2.32gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式61で表されるこの発明のクマリン化合物の輝淡黄色結晶が2.6g得られ

20 た。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長420nm及び478nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 9.23 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、

25 本例のクマリン化合物は366乃至369℃に融点を、また、435℃付近に分解点を示し、ガラス転移点は観察されなかった。さらに、常法にしたがってクロ

ロホルム-d 溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフトδ (ppm, TMS) が1.24 (12H, t)、3.44 (8H, q)、6.56 (2H, d)、6.61 (2H, dd) 及び7.60乃至7.82 (12H, m) の位置にピークが観察された。

- 5 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

10

#### 実施例 10

##### <クマリン化合物>

- 15 N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド及びm-フェニレンジアセトニトリルに代えて、それぞれ、4, 6-ジメトキシサリチルアルデヒド3.65g及び4, 4'-ビフェニルアセトニトリル2.32gを用いた以外は実施例1に  
おけると同様に反応させたところ、化学式64で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色粉状結晶が0.33g得られた。

- 20 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長371nm及び460nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 6.16 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。  
また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は335乃至343℃に融点を、また、434℃付近に分解点を示し、ガラス転移点は観察されなかった。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフトδ (ppm, TMS) が3.89 (6H, s)、3.93 (6H, s)、6.33 (2H, d)、6.48 (2H, d)、7.69 (4H, d)、7.83
- 25

(4 H、d) 及び 8.19 (2 H、s) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、

- 5 励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機 EL 素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例 11

##### <クマリン化合物>

- 10 N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒドに代えて 6-tert-ブチル-2-ヒドロキシナフトアルデヒド 3.4 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 3 で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が 0.69 g 得られた。

- 15 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 373 nm 及び 442 nm 付近に吸収極大 ( $\epsilon = 3.52 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は 203 乃至 208 °C に融点を、446 °C 付近に分解点を、151 °C 付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム
- 20 -d 溶液における  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm、TMS) が 1.44 (18 H、s)、7.47 乃至 8.29 (14 H、m) 及び 8.67 (2 H、s) の位置にピークが観察された。

- 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、
- 25 励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、

有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例 1 2

##### <クマリン化合物>

- 5      N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド及びm-フェニレンジアセトニトリルに代えて、それぞれ、6-tert-ブチル-2-ヒドロキシナフトアルデヒド7.0g及びp-フェニレンジアセトニトリル2.0gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式27で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が1.43g得られた。
- 10      結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長390nm及び451nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 4.20 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は339乃至341℃に融点を、459℃付近に分解点を、
- 15      また、163℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が1.46 (18H, s)、7.50 (2H, d)、7.81乃至8.00 (10H, m)、8.51 (2H, d) 及び8.66 (2H, s) の位置にピークが観察された。
- 20      熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例 1 3

## &lt;クマリン化合物&gt;

m-フェニレンジアセトニトリルに代えて3, 3'-ジシアノメチル-p-ターフェニル3, 1 gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式29で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が2, 1 g得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長401 nm及び466 nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.85 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は283乃至288℃に融点を、455℃付近に分解点を、また、117℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が1.23 (12H, t)、3.44 (8H, q)、6.56 (2H, s)、6.61 (2H, d)、7.34 (2H, d)、7.50 (2H, t)、7.62 (2H, d)、7.63乃至7.78 (8H, m) 及び7.94 (2H, s) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

## 25 実施例14

## &lt;クマリン化合物&gt;

m-フェニレンジアセトニトリルに代えて3"-シアノメチル-4-(3-シアノメチルフェニル)-p-テルフェニル3.8gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式75で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が1.6g得られた。

- 5 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長402nm及び466nm付近に吸収極大( $\epsilon = 7.90 \times 10^4$ )及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は310乃至316℃に融点を、456℃付近に分解点を、
- 10 また、129℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト $\delta$ (ppm, TMS)が1.24(12H, t)、3.45(8H, q)、6.57(2H, s)、6.62(2H, d)、7.34(2H, d、)、7.51(2H, t)、7.61乃至7.64(2H, m)、7.71乃至7.78(1
- 15 2H, m)及び7.95(2H, s)の位置にピークが観察された。

- 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、
- 20 有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例15

##### <クマリン化合物>

- m-フェニレンジアセトニトリルに代えて3,3"-ジシアノメチル-m-ターフェニル3.1gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式60で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が2.2g得られ
- 25

た。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長401nm及び467nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.59 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。

- 5 また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は195乃至202℃に融点を、450℃付近に分解点を、また、108℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が1.23 (12H, t)、3.43 (8H, q)、6.54 (2H, d)、6.58 (1H, d)、6.61 (1H, d)、7.33 (2H, d)、7.52 (3H, m)、7.61 (2H, m)、7.63 (2H, m)、7.73 (1H, m)、7.75 (1H, m)、7.77 (2H, s)、7.87 (1H, m) 及び7.92 (1H, m) の位置にピークが観察された。

- 15 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

## 20 実施例16

### <クマリン化合物>

- m-フェニレンジアセトニトリルに代えて2,6-ジメチル-1,5-ビス(3-シアノメチルフェニル)ナフタレン3.9gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式81で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が1.2g得られた。

25 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペ



クトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長401nm及び467nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 7.67 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。

また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は295乃至300℃に融点を、441℃付近に分解点を、

- 5 また、143℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が1.22 (12H, t)、2.26 (6H, s)、3.43 (8H, q)、6.55乃至6.59 (4H, m)、7.27乃至7.30 (6H, m)、7.45 (2H, d)、7.54乃至7.59 (4H, m)、7.74 (2H, s) 及び7.90 (2H, d) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、

- 15 有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例17

##### <クマリン化合物>

- m-フェニレンジアセトニトリルに代えて9,10-ビス(3-シアノメチルフェニル)アントラセン4.1gを用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式101で表されるこの発明のクマリン化合物の淡黄色結晶が1.7g得られた。

- 25 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長406nm及び472nm付近に吸収極大 ( $\epsilon = 8.48 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常のDSC分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、

本例のクマリン化合物は 384 乃至 389℃に融点を、446℃付近に分解点を、また、156℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、化学シフト  $\delta$  (ppm, TMS) が 1.22 (12H, t)、3.42 (8H, q)、6.56 (2H, m)、7.35 乃至 7.82 (20H, m) 及び 7.92 (2H, d) の位置にピークが観察された。

熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

#### 実施例 18

##### <クマリン化合物>

ジエチルアミノサリチルアルデヒド及びm-フェニレンジアセトニトリルに代えて、それぞれ、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミルユロリジン 5.5 g 及び 4, 4'-ビフェニルジアセトニトリル 1.6 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 62 で表されるこの発明のクマリン化合物の黄色結晶が 1.5 g 得られた。

結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 434 nm 及び 497 nm 付近に吸収極大 ( $\epsilon = 8.40 \times 10^4$ ) 及び蛍光極大が観察された。また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、本例のクマリン化合物は 393 乃至 398℃に融点を、447℃付近に分解点を、また、188℃付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、化学シフト

$\delta$  (ppm, TMS) が 1.37 (12H, s)、1.61 (12H, s)、1.78 (4H, t)、1.84 (4H, t)、3.23 (4H, t)、3.31 (4H, t)、7.26 (2H, s)、7.67 乃至 7.72 (6H, m) 及び 7.72 乃至 7.84 (4H, m) の位置にピークが観察された。

- 5 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると青緑色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

10

#### 実施例 19

##### <クマリン化合物>

- ジエチルアミノサリチルアルデヒド及びm-フェニレンジアセトニトリルに代  
えて、それぞれ、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミ  
15 ルユロリジン 5.5 g 及び 5, 5''-ジシアノメチル-[2, 2'; 5',  
2'']-ターチオフェン 3.3 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応  
させたところ、化学式 137 で表されるこの発明のクマリン化合物の暗赤色結晶  
が 0.9 g 得られた。

- 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペ  
20 クトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 505 nm 及び 5  
71 nm 付近に吸収極大 ( $\epsilon = 1.01 \times 10^5$ ) 及び蛍光極大が観察された。  
また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移点及び分解点を測定したところ、  
本例のクマリン化合物は 345 乃至 351℃ に融点を、432℃ 付近に分解点を、  
また、176℃ 付近にガラス転移点を示した。さらに、常法にしたがってクロロ  
25 ホルム-d 溶液における  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、化学シフト  
 $\delta$  (ppm, TMS) が 1.32 (12H, s)、1.58 (12H, s)、1.

77 (4H, t)、1.81 (4H, t)、3.24 (4H, t)、3.31 (4H, t)、7.14 (6H, m)、7.58 (2H, d) 及び 7.83 (2H, s) の位置にピークが観察された。

- 5 熱安定性に優れ、可視領域に吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン化合物は、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において有用である。とりわけ、励起すると赤橙色域の可視光を発光する、耐熱性に優れた本例のクマリン化合物は、有機EL素子における発光層用材や色度調節用材として有用である。

## 10 実施例20

### <クマリン化合物>

実施例1乃至実施例19の方法により得た19種類のクマリン化合物のいずれかを水冷式昇華精製装置内へ仕込み、常法にしたがって、装置内を減圧に保ちながら加熱することによってそれぞれ昇華精製した。

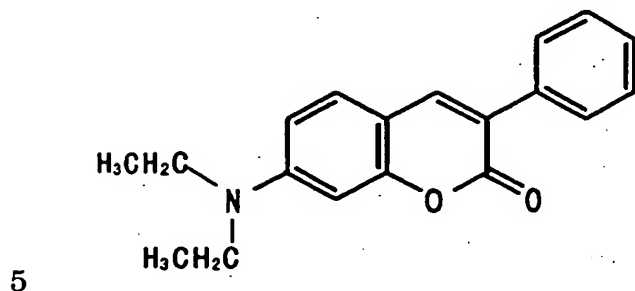
- 15 本例のクマリン化合物は、いずれも、吸光能、発光能を有する高純度の有機化合物を必要とする諸分野において有利に用いることができる。

なお、この発明のクマリン化合物は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記以外の化学式1乃至化学式763で表されるものを含めて、いずれも、実施例1乃至実施例20の方法によるか、あるいは、それ  
20 らの方法に準じて所望量を製造することができる。

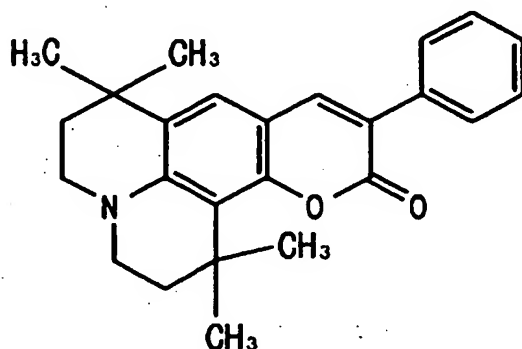
- ちなみに、化学式764及び化学式765で表される類縁化合物につき、上記と同様にして可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、融点及び分解点を測定したところ、両化合物は、この発明によるクマリン化合物と同様に、波長398乃至412nmに吸収極大を、また、462乃至479nmに蛍光極大を示した。ところが、化学式764及び化学式765で表される類縁化合物の分解点は、それ  
25 ぞれ、318℃及び308℃と、この発明のクマリン化合物と比較して明らかに

低かった。このことは、芳香環又は複素環を介して複数のクマリン残基が結合してなるこの発明のクマリン化合物が、クマリン残基を有する化合物の望ましい光特性を損なうことなく、熱安定性を著明に改善することを物語っている。

化学式 764 :



化学式 765 :



## 実施例 21

### 10 <有機 EL 素子>

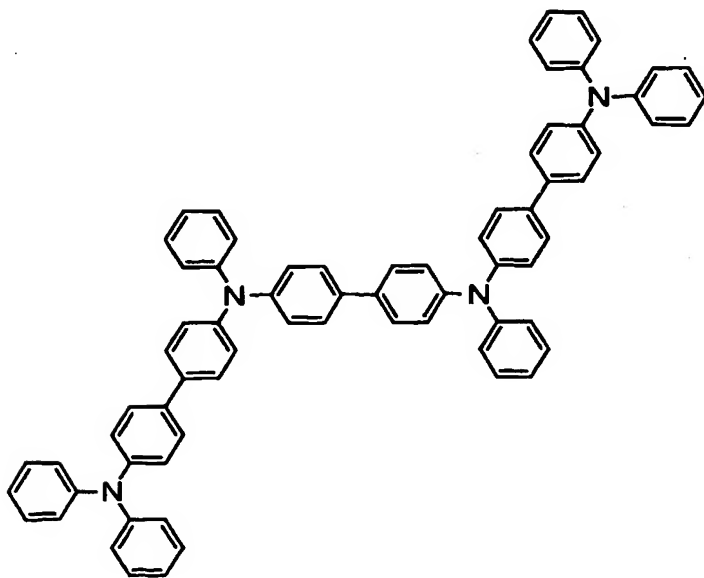
この発明による有機 EL 素子用発光剤を用い、図 1 に示す構造の積層型有機 EL 素子を作製した。すなわち、常法にしたがって、臭化水素酸によりパターン化した 160 nm の透明 ITO 電極を有するガラス製基板を有機アルカリ洗浄剤、純水、アセトン及びエタノールを用いて順次超音波洗浄し、乾燥し、紫外線オゾンにより ITO 電極表面の有機物を除去した後、真空蒸着装置における前処理室へ移した。前処理室内を  $1 \times 10^{-6}$  Torr まで減圧した後、アルゴン/酸素混合気を  $1 \times 10^{-2}$  Torr まで導入し、ITO 電極表面をプラズマ処理する

15

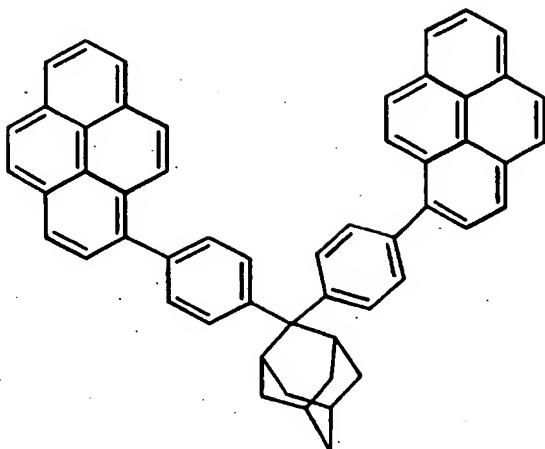
ことによって陽極 2 としての ITO 電極を有する清浄な基板 1 を得た。

- 基板 1 を  $5 \times 10^{-7}$  Torr まで減圧した真空蒸着装置の有機蒸着室内へ移し、陽極 2 としての ITO 電極へ有機膜形成用マスクを装着した後、カーボン坩堝を加熱して、基板 1 における ITO 電極を有する側へ、正孔注入／輸送層用材として、化学式 766 で表されるトリフェニルアミン四量体（以下、「TPTE」と略記する。）を 60 nm まで蒸着して正孔注入／輸送層 3 を形成した。引き続き、発光層用材として、表 1 に示すこの発明のクマリン化合物のいずれかと、化学式 767 で表されるアダマンタン化合物（以下、「PY-AD」と略記する。）とを重量比で 0.5 : 100 乃至 1.5 : 100 の範囲になるように厚さ 20 nm まで共蒸着して正孔注入／輸送層 3 に密着する発光層 4 を形成した後、さらに、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（以下、「AlQ<sub>3</sub>」と略記する。）を厚さ 40 nm まで蒸着して、発光層 4 へ密着する電子注入／輸送層 5 を形成した。

化学式 766 :



化学式 767 :



その後、基板 1 を真空蒸着装置における金属蒸着室内へ移し、弗化リチウム及びアルミニウムをこの順序でそれぞれ厚さ 0.5 nm 及び 150 nm まで蒸着して、電子注入／輸送層 5 へ密着する陰極 6 を形成した後、窒素雰囲気下で、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂により封止して有機 EL 素子を得た。斯くして得られた有機 EL 素子につき、常法にしたがって電界発光特性及び寿命（初期輝度が半減する駆動時間）をそれぞれ求めた。なお、寿命は、室温において、初期輝度を 3,100 cd/m<sup>2</sup> に設定して求めた。別途、比較のために、この発明のクマリン化合物を省略し、PY-AD だけで発光層を構成する有機 EL 素子を作製し、対照とした。結果を表 1 に示す。

表 1 :

クマリン 化 合 物	発光極 大波長 (nm)	色度座標 (x, y)	輝 度 (cd/m <sup>2</sup> )	印加 電圧 (V)	電力 効率 (lm/W)	外部 量子 効率 (%)	寿命 (時間)	昇華 温度 (°C)	備考
化学式 21	507	(0.265,0.555)	1357	6.2	6.2	4.0	40	213	本発明
化学式 24	490	(0.256,0.375)	301	4.5	1.9	1.1	14	196	本発明
化学式 22	521	(0.308,0.559)	1211	5.3	6.5	3.2	300	241	本発明
化学式 210	490	(0.236,0.442)	645	4.9	3.8	2.3	67	275	本発明
化学式 61	489	(0.217,0.447)	894	6.2	4.1	3.2	10	241	本発明
化学式 64	479	(0.240,0.337)	335	4.8	2.0	1.4	5	203	本発明
—	460	(0.175,0.210)	386	5.0	2.2	1.9	0.62	—	対 照

表 1 に見られるとおり、本例の有機 EL 素子も対照の有機 EL 素子も、ともに、  
波長 470 乃至 520 nm 付近の青色乃至緑色域に発光極大を有していた。C I  
5 E による x y 色度図上における発光の座標は、対照の有機 EL 素子の場合、x が  
0.175、y が 0.210 の青紫色域に位置していたのに対して、本例の有機  
EL 素子は、x が 0.217 乃至 0.308、y が 0.337 乃至 0.559 と、  
やや長波長の青色乃至緑色域に位置していた。

本例の有機 EL 素子は、いずれも、直流電圧を印可すると、3 V 前後から発光  
10 し、10 V で 10,000 cd/m<sup>2</sup> を超え、14 V 付近で最高輝度の 20,000  
cd/m<sup>2</sup> に達した。表 1 における「輝度」の欄に見られるとおり、本例の  
有機 EL 素子は、電流密度 11 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動すると、室温において  
300 乃至 1,360 cd/m<sup>2</sup> もの高輝度を示し、そのときの電力効率及び外  
部量子効率も、対照の有機 EL 素子と同等か、対照の有機 EL 素子を上回ってい  
15 た。化学式 21、化学式 22 及び化学式 61 で表されるクマリン化合物を用いる  
有機 EL 素子は、それぞれ、電力効率が 6.2 lm/W、6.5 lm/W 及び 4.  
1 lm/W と際だって高く、外部量子効率はいずれも 3 % を超えていた。

本例の有機 EL 素子においては、発光は安定して持続し、高輝度 (3,100



c d / m<sup>2</sup>)で駆動しても、その多くが10時間以上の寿命を示し、駆動を開始してから初期輝度が半減するまでの間、ダークスポットなどの非発光部は認められなかった。化学式22及び化学式210で表されるクマリン化合物を用いる有機EL素子の寿命は著しく長く、初期輝度3,100 c d / m<sup>2</sup>で駆動したとき  
5 の寿命は67乃至300時間と求められ、また、実用輝度である300 c d / m<sup>2</sup>で駆動すると、2,000乃至10,000時間にも達する長寿命を示した。  
これに対して、初期輝度3,100 c d / m<sup>2</sup>で駆動したときの対照の有機EL素子の寿命は0.62時間と求められ、本例の有機EL素子と比較して有意に短かった。

- 10 これらの結果は、この発明のクマリン化合物を適宜のホスト化合物と組み合わせて用いることによって、青色域で発光する、長寿命にして高輝度、高効率の有機EL素子を実現できることを物語っている。

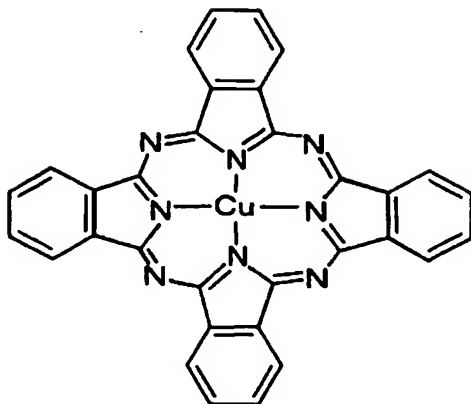
## 実施例22

### 15 <有機EL素子>

実施例21におけると同様にして調製した基板1を $1 \times 10^{-6}$  Torrまで減圧した真空蒸着装置の有機蒸着室内へ移し、陽極2としてのITO電極へ有機膜形成用マスクを装着した後、カーボン坩堝を加熱して、基板1におけるITO電極を有する側へ、正孔注入／輸送層用材として、化学式768で表される銅フ  
20 タロシアニン（以下、「CuPc」と略記する。）とTPTEとをこの順序でそれぞれ厚さ10 nm及び30 nmまで蒸着して正孔注入／輸送層3を形成した。  
引き続き、発光層用材として、表2に示すこの発明のクマリン化合物のいずれかとPY-ADとを重量比0.5 : 100乃至2 : 100で厚さ40 nmまで共蒸着して正孔注入／輸送層3へ密着する発光層4を形成した後、さらに、真空蒸着  
25 により、発光層4へ密着させて、AlQ<sub>3</sub>による厚さ40 nmの電子注入／輸送層5を形成した。その後、実施例21におけると同様にして陰極6を形成した後、

素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂により封止して7種類の有機EL素子を得た。

化学式768：



5

斯くして得られた有機EL素子につき、実施例21におけると同様にして電界発  
光特性及び寿命をそれぞれ求めた。なお、寿命は、室温で試験する場合には初期  
輝度を2,400cd/m<sup>2</sup>に、また、85℃で試験する場合には400cd/  
m<sup>2</sup>に設定した。別途、比較のために、この発明のクマリン化合物を省略し、P  
Y-A Dだけで発光層を構成する有機EL素子を作製し、対照とした。結果を表  
2に示す。

10

表2：

クマリン化合物	発光極大 波長(nm)	色度座標 (x, y)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	印加電圧 (V)	電力効率 (lm/W)	外部量子 効率(%)	寿命(時間)		備 考
							室温	85℃	
化学式 1	459	(0.164, 0.153)	537	8.3	1.8	4.1	8.9	32.5	本発明
化学式209	466	(0.171, 0.253)	535	7.5	2.0	3.1	7.1	31.6	本発明
化学式 41	456	(0.164, 0.251)	716	7.7	2.7	3.7	17.7	未測定	本発明
化学式 29	456	(0.163, 0.159)	558	7.5	2.1	3.0	9.3	未測定	本発明
化学式 75	459	(0.176, 0.196)	466	6.9	1.9	2.6	14.6	未測定	本発明
化学式 81	466	(0.161, 0.191)	915	9.5	2.8	4.3	6.7	未測定	本発明
化学式101	466	(0.163, 0.206)	670	6.8	2.8	3.0	23.3	未測定	本発明
—	449	(0.180, 0.194)	335	7.7	1.3	2.1	5.0	8.9	対 照

表2の結果に見られるとおり、本例の有機EL素子も対照の有機EL素子も、

ともに、波長450乃至470nm付近の青色乃至緑色域に発光極大を有していた。CIEによるxy色度図上における発光の座標は、対照の有機EL素子の場合、xが0.180、yが0.194と、やや白色がかった青色域に位置していたのに対して、本例の有機EL素子は、xが0.161乃至0.176、yが0.153乃至0.253と、いずれも、青色域又は青色がかった緑色域に位置していた。とりわけ、化学式1、化学式29、化学式75及び化学式81で表されるクマリン化合物を用いる有機EL素子においては、いずれも、発光の色度座標におけるx及びyがともに0.2を下回り、青色発光としての色純度が特に優れていた。

10 本例の有機EL素子は、いずれも、直流電圧を印可すると、3V前後から発光し、10Vで10,000cd/m<sup>2</sup>を超え、14V付近で最高輝度の20,000cd/m<sup>2</sup>に達した。表2の「輝度」の欄に見られるとおり、本例の有機EL素子は、電流密度11mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動すると、室温において400乃至900cd/m<sup>2</sup>もの高輝度を示し、そのときの電力効率及び外部量子効率も、対照の有機EL素子を有意に上回っていた。とりわけ、化学式1、化学式29及び化学式81で表されるクマリン化合物を用いる有機EL素子は、色純度に優れているばかりではなく、電力効率及び外部量子効率が、それぞれ、1.8乃至2.8lm/W及び3.0乃至4.3%と、対照の有機EL素子を凌駕していた。

20 本例の有機EL素子においては、発光安定して持続し、高輝度(2,400cd/m<sup>2</sup>)で駆動しても、その多くが5時間を超える寿命を示し、しかも、駆動を開始してから初期輝度が半減するまでの間、ダークスポットなどの非発光部は認められなかった。85℃で駆動した場合、化学式1及び化学式209で表されるクマリン化合物を用いる有機EL素子の寿命は32時間前後と著しく長く、対  
25 照の有機EL素子の3倍を超えていた。

これらの結果は、この発明のクマリン化合物を適宜のホスト化合物と組み合わせ

せて用いることによって、青色域で発光する、長寿命にして高輝度、高効率の有機EL素子を実現できることを物語っている。

### 実施例 2 3

#### 5 <有機EL素子>

実施例 2 1 におけると同様にして調製した基板 1 を  $1 \times 10^{-6}$  Torr まで減圧した真空蒸着装置の有機蒸着室内へ移し、陽極 2 としてのITO電極へ有機膜形成用マスクを装着した後、カーボン坩堝を加熱して、基板 1 におけるITO電極を有する側へ、正孔注入／輸送層用材として、CuPcとTPTEとをこの  
10 順序でそれぞれ厚さ10nm及び50nmまで蒸着して正孔注入／輸送層 3 を形成した。引き続き、発光層用材として、表 3 に示すこの発明のクマリン化合物のいずれかとAlQ<sub>3</sub>とを重量比1：100で厚さ20nmまで共蒸着して正孔注入／輸送層 3 へ密着する発光層 4 を形成した後、さらに、真空蒸着により、発光層 4 へ密着させて、AlQ<sub>3</sub>による厚さ40nmの電子注入／輸送層後を形成し  
15 た。その後、実施例 2 1 におけると同様にして陰極 6 を形成した後、窒素雰囲気下で、素子全体をステンレス缶及び紫外線硬化樹脂により封止して2種類の有機EL素子を得た。

斯くして得られた有機EL素子につき、実施例 2 1 におけると同様にして電界発光特性及び寿命をそれぞれ求めた。なお、寿命は、室温で試験する場合には初期輝度を4,000cd/m<sup>2</sup>に、また、85℃で試験する場合には2,400cd/m<sup>2</sup>に設定した。別途、比較のために、この発明のクマリン化合物に代えて、公知の緑色発光剤であるN,N'-ジメチルキナクリドンを用いる有機EL素子を作製し、対照とした。結果を表 3 に示す。  
20

表 3 :

クマリン化合物	発光極大 波長(nm)	色度座標 (x, y)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	印加電圧 (V)	電力効率 (lm/W)	外部量子 効率(%)	寿命 (時間)		備 考
							室温	85℃	
化学式 21	514	(0.298, 0.585)	1027	6.8	4.3	2.8	300	80	本発明
化学式 22	527	(0.301, 0.624)	1619	6.8	6.8	4.1	600	85	本発明
—	543	(0.371, 0.598)	791	6.3	3.6	1.9	250	70	対 照

表 3 の結果に見られるとおり、本例の有機 EL 素子も対照の有機 EL 素子も、  
 ともに、波長 500 乃至 550 nm の緑色域に発光極大を有していた。CIE に  
 5 よる xy 色度図上における発光の座標は、対照の有機 EL 素子の場合、x が 0.  
 371、y が 0.598 と、やや黄色がかった緑色域に位置していたのに対して、  
 本例の有機 EL 素子は、x 0.298 乃至 0.301、y が 0.585 乃至 0.  
 624 と、純粋な緑色光の座標により近かった（ちなみに、EBU 方式のカラー  
 テレビにおいては、三原色の一つとしての緑の色度座標は、x が 0.29、y が  
 10 0.60 であるとされている）。

本例の有機 EL 素子は、いずれも、直流電圧を印可すると、3 V 前後から発光  
 し、10 V で 10,000 cd/m<sup>2</sup> を超え、15 V 付近で最高輝度の 100,  
 000 cd/m<sup>2</sup> に達した。表 3 の「輝度」の欄に見られるとおり、本例の有機  
 EL 素子は、電流密度 11 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動すると、室温において 1,  
 15 000 cd/m<sup>2</sup> を超える高輝度を示し、そのときの電力効率及び外部量子効率  
 は対照の有機 EL 素子を有意に上回り、化学式 2.2 で表されるクマリン化合物を  
 用いる有機 EL 素子の場合、電力効率及び外部量子効率が、いずれも、対照の有  
 機 EL 素子の 2 倍前後に達していた。

本例の有機 EL 素子においては、発光は安定して持続し、室温で駆動しても 8  
 20 5℃で駆動しても、対照の有機 EL 素子を上回る寿命を示し、駆動を開始してか  
 ら初期輝度が半減するまでの間、ダークスポットなどの非発光部は認められなか  
 った。化学式 2.2 で表されるクマリン化合物を用いる有機 EL 素子の寿命は特に  
 長く、室温においては、対照の有機 EL 素子の 2 倍を超えており、実用輝度であ

る  $300 \text{ cd/m}^2$  で駆動したときの推定寿命は 30,000 時間と、実用上全く支障のないものであった。

これらの結果は、この発明のクマリン化合物を適宜のホスト化合物と組み合わせて用いることによって、緑色域で発光する、長寿命にして高輝度、高効率の有機 EL 素子を実現できることを物語っている。

#### 実施例 24

##### <有機 EL 素子>

実施例 21 におけると同様にして調製した基板 1 を  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  まで減圧した真空蒸着装置の有機蒸着室内へ移し、陽極 2 としての ITO 電極へ有機膜形成用マスクを装着した後、カーボン坩堝を加熱して、基板 1 における ITO 電極を有する側へ、正孔注入／輸送層用材として、TPTE を厚さ 40 nm まで蒸着して正孔注入／輸送層 3 を形成した。引き続き、発光層用材として、表 4 に示すこの発明のクマリン化合物のいずれかと TPTE とを重量比 1 : 100 で厚さ 20 nm まで共蒸着して正孔注入／輸送層 3 へ密着する発光層 4 を形成した後、さらに、真空蒸着により、発光層 4 へ密着させて、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン及び AlQ<sub>3</sub> をこの順序でそれぞれ厚さ 20 nm 及び 40 nm まで蒸着して電子注入／輸送層後を形成した。その後、実施例 21 におけると同様にして陰極 6 を形成した後、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂により封止して 3 種類の有機 EL 素子を得た。

斯くして得られた有機 EL 素子につき、実施例 21 におけると同様にして電界発光特性及び寿命をそれぞれ求めた。なお、寿命は、初期輝度を  $300 \text{ cd/m}^2$  に設定し、室温で試験した。別途、比較のために、この発明のクマリン化合物を省略し、TPTE だけで発光層を構成する有機 EL 素子を作製し、対照とした。結果を表 4 に示す。

表 4 :

クマリン化合物	発光極大 波長(nm)	色度座標 (x, y)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	印加電圧 (V)	電力効率 (lm/W)	外部量子 効率(%)	室温寿命 (時間)	備 考
化学式 21	490	(0.215, 0.438)	350.9	5.0	2.0	1.26	5.2	本発明
化学式 22	503	(0.241, 0.510)	356.6	4.6	2.2	1.13	5.3	本発明
化学式 41	451	(0.166, 0.177)	85.4	5.9	0.41	0.56	1.4	本発明
—	426	(0.176, 0.171)	24.8	4.4	0.16	0.18	0.89	対 照

表 4 の結果に見られるとおり、対照の有機 E L 素子の発光極大波長が 4 2 6 n m であつたのに対して、本例の有機 E L 素子は、いずれも、4 5 0 乃至 5 0 0 n m 付近の青色乃至緑色域に発光極大を有していた。化学式 2 1、化学式 2 2 及び化学式 4 1 で表されるクマリン化合物の溶液における蛍光極大波長が、それぞれ、4 9 5 n m、5 0 8 n m 及び 4 6 6 n m であることから、本例の有機 E L 素子による発光は、いずれも、クマリン化合物に特有の発光であることが窺われる。

本例の有機 E L 素子は、電流密度 1 1 m A / c m<sup>2</sup> で定電流駆動すると、室温において 8 0 c d / m<sup>2</sup> を超え、3 5 0 c d / m<sup>2</sup> にも達する高輝度を示し、そのときの電力効率及び外部量子効率は対照の有機 E L 素子を有意に上回っていた。とりわけ、化学式 2 1 及び化学式 2 2 で表されるクマリン化合物を用いる有機 E L 素子の電力効率及び外部量子効率は、それぞれ、2 . 0 乃至 2 . 2 1 m / W 及び 1 . 1 3 乃至 1 . 2 6 % と、対照の有機 E L 素子を遥かに上回っていた。

本例の有機 E L 素子においては、発光が安定して持続し、駆動を開始してから初期輝度が半減するまでの間、ダークスポットなどの非発光部は認められなかった。本例の有機 E L 素子の寿命は、先行する実施例の有機 E L 素子と比較すると、やや短いものの、対照の有機 E L 素子と比較すると、有意に長いものであつた。

これらの結果は、この発明のクマリン化合物が、T P T E をはじめとする、通常、発光層用材としては用いられない材料と組み合わせても、青色乃至緑色域で発光する、高輝度にして高効率の有機 E L 素子を実現できることを物語っている。

## 実施例 2 5

## ＜表示パネル＞

図 2 に概略的に示すのは、この発明の有機 E L 素子を主体とする単純マトリックス方式による表示パネルの一例（水平方向に 2 0 電極列、垂直方向に 3 0 電極列）であり、斯かる表示パネルは次のようにして作製することができる。

すなわち、先ず、実施例 2 1 の方法に準じてガラス製基板 1 0 の一側へ I T O 透明電極による陽極 1 4 を形成した後、湿式エッチング法により陽極 1 4 をストライプ状に加工する。次いで、実施例 2 1 の方法に準じて正孔注入／輸送層 1 6 、発光層 1 8 などを順次形成し、メカニカルマスクを用いて陰極 2 0 をストライプ状に形成した後、ガラス板（図示しない）と紫外線硬化樹脂により有機 E L 素子を封止する。なお、本例の表示パネルにおいては、使用時の温度上昇を抑えるべく、必要に応じて、陰極 2 0 の背面側へ放熱板や冷却ファンなどの放熱手段を設けてもよい。

## 15 実施例 2 6

## ＜情報表示機器＞

図 3 のブロックダイアグラムに示すのは、実施例 2 5 の方法により作製した表示パネルを用いる情報表示機器の一例である。図 3 において、3 0 は出力電圧 4 . 5 V の直流電源であり、その出力端には二つの昇圧回路 3 2 、3 4 が接続されている。昇圧回路 3 2 は 5 乃至 1 2 V の範囲の直流電圧を供給することができ、その出力端はドライバ回路 3 6 へ接続されている。もう一方の昇圧回路 3 4 は、5 V の定電圧をマイクロコンピュータ 3 8 へ供給するためのものである。

マイクロコンピュータ 3 8 は、外部と信号のやりとりをする I / O インターフェース 3 8 a と、プログラムなどを記録する R O M 3 8 b と、各種のデータを記録する R A M 3 8 c と、各種の演算を実行する C P U 3 8 d とを含んでなる。マイクロコンピュータ 3 8 には、マイクロコンピュータ 3 8 へ 8 M H z のク



ロック信号を供給するクロック発生回路40と、二つの発振回路42、44がそれぞれ接続されており、その二つの発振回路42、44は、マイクロコンピュータ38へ、それぞれ、表示速度を制御する5乃至50Hzの信号と、走査周波数を制御する0.2乃至2kHzの信号を供給するためのものである。

- 5        48はこの発明の有機EL素子を主体とする表示パネルであり、ドライバ回路36、46を介してマイクロコンピュータ38へ接続されている。ドライバ回路36は、昇圧回路32からの直流電圧が表示パネル48へ印可されるのを制御する回路であって、表示パネル48における垂直方向の電極列へ個別に接続される複数のトランジスタを含んでなる。したがって、このドライバ回路36における
- 10       トランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタへ接続されている垂直方向の電極列へ昇圧回路32からの電圧が印可されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列へ個別に接続される複数のトランジスタを含んでなり、ドライバ回路46におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタへ接続されている水平方向の電極列が接地されることとなる。
- 15

- 本例の情報表示機器は斯く構成されているので、マイクロコンピュータ38の指示にしたがってドライバ回路36、46におけるトランジスタがオンすると、表示パネル48の垂直方向及び水平方向における対応する電極列間へ所定の電圧が印可され、その交点に位置する有機EL素子が発光することとなる。したがって、例えば、ドライバ回路46を適宜制御することによって水平方向の電極列を1列選択し、その電極列を接地しつつ、ドライバ回路36を適宜制御することによって垂直方向の電極列へ接続されたトランジスタを順次オンすれば、その選択された水平方向の電極列全体が水平方向に走査され、所与の画素が表示されることとなる。斯かる走査を垂直方向に順次繰り返すことによって、1画面全体を表示できる。なお、本例におけるドライバ回路36は、電極1列分のデータレジスタを有しているので、この記録されているデータに基づいてトランジスタを駆動
- 20
- 25

するのが好適である。

表示する情報は、表示の速度と周期に合わせて外部から供給するか、あるいは、例えば、文字情報などのように、一定のパターンを有する情報については、ROM 38bにそのパターンをあらかじめ記憶させておき、これをデータとしてもよい。また、通常のNTSC方式によるテレビジョン放送を表示する場合には、先ず、受信した信号を放送規格に基づく水平周波数、垂直周波数にしたがって水平同期信号と水平同期信号とに分離するとともに、映像信号を表示パネル48の画素数に対応したデジタル信号に変換する。これらの信号をマイクロコンピュータ38へ適宜同期させて供給することにより、テレビジョン放送を表示パネル48へ表示することができる。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、この発明は新規なクマリン化合物の創製に基づくものである。この発明のクマリン化合物は可視領域に吸収極大と発光極大を有し、しかも、熱安定性に優れているので、吸光剤、発光剤として、例えば、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色、色素レーザー、分析などの諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、この発明によるクマリン化合物は、可視領域に発光極大を有し、励起すると可視光を発光し、しかも、ガラス状態で安定な薄膜を形成するうえに、熱安定性も大きいので、有機EL素子用発光剤として極めて有用である。また、この発明で用いるクマリン化合物は、可視領域に吸収極大を有し、分子吸光係数も大きいので、有機EL素子による発光の色度を調節するための材料としても有用である。この発明の有機EL素子は、発光効率や耐久性に優れているので、照明一般における発光体や、例えば、画像情報や文字情報などの情報を視覚的に表示する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

斯くも有用なクマリン化合物は、アルデヒド基を有する化合物と活性メチレン

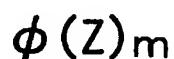
基を有する化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により所望量を得ることができる。

斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界へ貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

## 請求の範囲

1. 一般式 1 で表されるクマリン化合物。

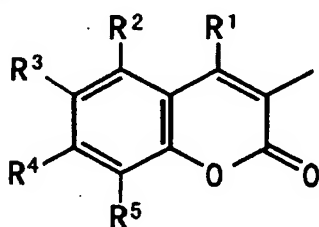
一般式 1 :



5

(一般式 1 において、 $\phi$  は芳香環、複素環又はそれらの組合わせを表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を有していてもよい。 $Z$  は一般式 2 で表される互いに同じか異なるクマリン残基を表し、それらのクマリン残基は置換基を有していてもよい。 $m$  は 2 以上の整数である。)

10 一般式 2 :



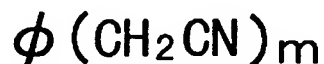
(一般式 2 において、 $R^1$  乃至  $R^5$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^3$  及び  $R^4$  は  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び／又は  $R^5$  が結合する炭素原子と結合し合って環状構造を形成することがあり、その場合、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び／又は  $R^5$  は見掛け上存在しない。)

15

2. 分解点が 330℃ を超える請求の範囲第 1 項に記載のクマリン化合物。

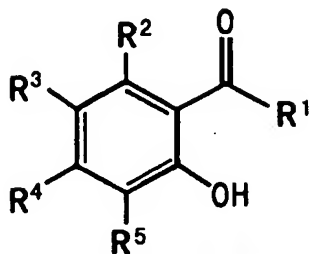
3. 一般式 1 に対応する  $\phi$  を有する一般式 3 で表される化合物と、一般式 2 に対応する  $R^1$  乃至  $R^5$  を有する一般式 4 で表される化合物とを反応させる工程を含んでなる一般式 1 で表されるクマリン化合物の製造方法。

20 一般式 3 :



(一般式 3 において、m は一般式 1 におけると同様の整数である。)

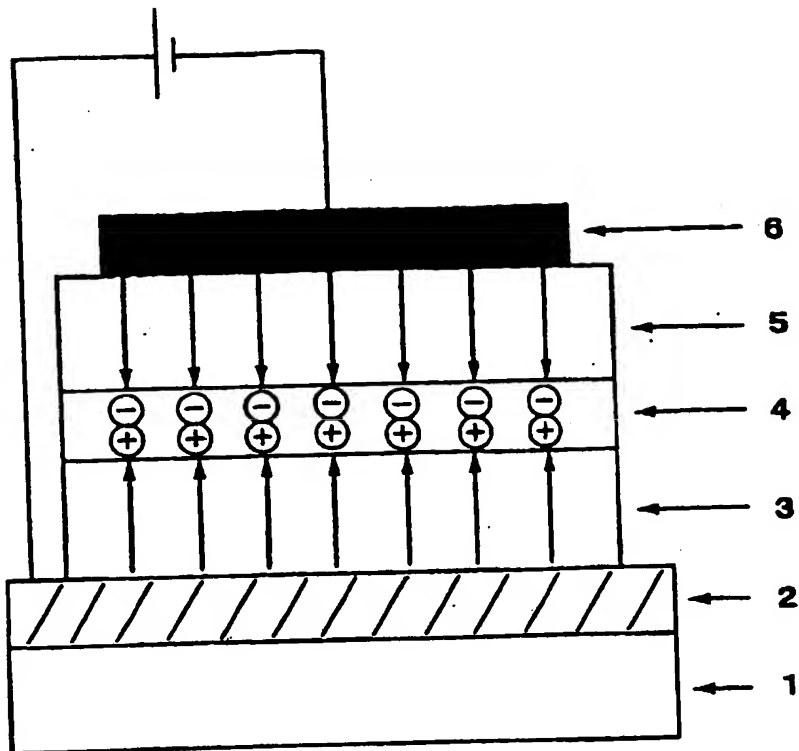
一般式 4 :



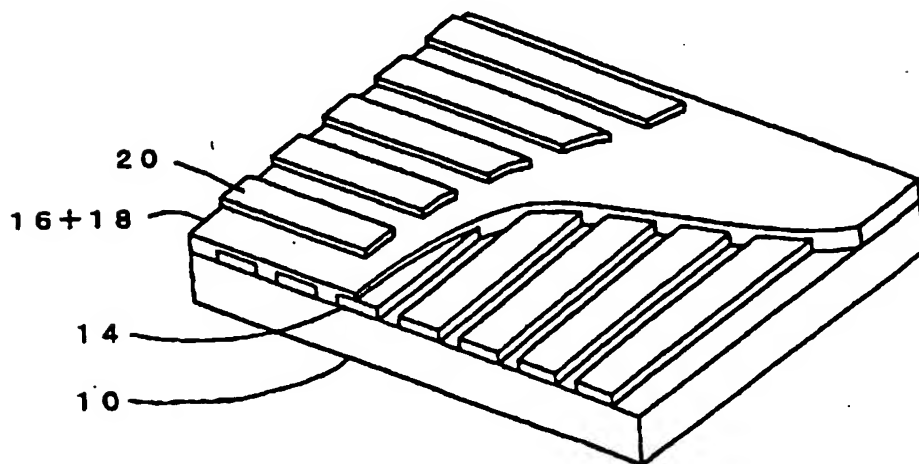
4. 請求の範囲第 1 項又は第 2 項のいずれかに記載のクマリン化合物を含んで
- 5 なる有機電界発光素子。
5. 請求の範囲第 4 項に記載の有機電界発光素子を用いる表示パネル。
6. 請求の範囲第 4 項に記載の有機電界発光素子を用いる情報表示機器。
7. 請求の範囲第 1 項又は第 2 項のいずれかに記載のクマリン化合物を含んで
- なる有機電界発光素子用発光剤。

1 / 2

☒ 1

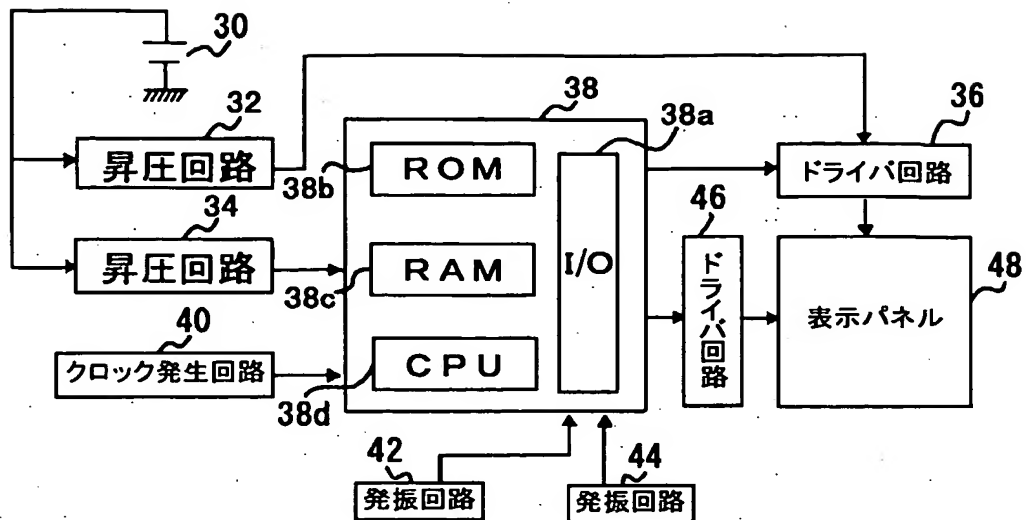


☒ 2



2 / 2

図 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/12918

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D311/16, 311/18, 311/92, 405/14, 409/14, 491/16,  
519/00, H05B33/14, C09K11/06, C09B57/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D311/16, 311/18, 311/92, 405/14, 409/14, 491/16,  
519/00, H05B33/14, C09K11/06, C09B57/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 2240037 A (CIBA-GEIGY AG), 26 April, 1973 (26.04.73), Full text (Family: none)	1-3 4-7
X A	JP 2000-192028 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full text (Family: none)	1, 2, 4-7 3
X A	RAJESWAR RAO, V. et al., Synthesis of Some New Types of Thiazolyl Coumarins, Phosphorus Sulfur and Silicon, 1996, Vol.113, pages 47 to 51	1, 2 3-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 March, 2003 (03.03.03)

Date of mailing of the international search report  
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12918

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	OMAR, Ismail M.S. et al., Character of electronicabsorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyl with coumarin nucleus, Visnik Kharkivs'kogo Universitetu, 1998, Vol.2, pages 71 to 77	1,2 3-7
X A	SILIN, A.V. et al., Synthesis of 4,4'-disubstituted 2,2'-dethiazolyls, Visnik Kharkivs'kogo Universitetu, 1997, Vol.395, pages 264 to 273	1,2 3-7
X A	TAVAKOVIC, Ibro et al., Electrochemical Oxidation of 1,2-Diphenyl-3-(4-Hydroxycoumarinyl)-Δ2-Pyrazoline, Glasnik Hemijskog Drustva Beograd, 1982, Vol.47, No.7, pages 339 to 346	1 2-7
X A	CHODANKAR, N.K. et al., Absorption-Emission Spectra Studies of 3-Hetarylcoumarins, Dyes and Pigments, 1985, Vol.6, pages 331 to 340	1 2-7
X A	JP 3-72898 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 28 March, 1991 (28.03.91), Full text (Family: none)	1 2-7
X A	JP 2000-273055 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text (Family: none)	1,2,4-7 3
X A	WO 01/72673 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Full text & EP 1182183 A1 & US 2002/0048687 A1 & KR 2002026864 A & CN 1365347 A	1,2,4-7 3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07D311/16, 311/18, 311/92, 405/14, 409/14, 491/16, 519/00, H05B33/14, C09K11/06, C09B57/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07D311/16, 311/18, 311/92, 405/14, 409/14, 491/16, 519/00, H05B33/14, C09K11/06, C09B57/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	DE 2240037 A (CIBA-GEIGY AG) 1973. 04. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-3 4-7
X A	JP 2000-192028 A (出光興産株式会社) 2000. 07. 11, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3
X A	RAJESWAR RAO, V. et al., SYNTHESIS OF SOME NEW TYPES OF THIAZOLYL COUMARINS, Phosphorus Sulfur and Silicon, 1996, Vol. 113, pp. 47-51	1, 2 3-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬下 浩一



4P

2939

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	OMAR, Ismail M. S. et al., Character of electronic absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyl with coumarin nucleus, Visnik Kharkivs' kogo Universitetu, 1998, Vol. 2, pp. 71-77	1, 2 3-7
X A	SILIN, A. V. et al., Synthesis of 4,4'-disubstituted 2,2'-dithiazolyls, Visnik Kharkivs' kogo Universitetu, 1997, Vol. 395, pp. 264-273	1, 2 3-7
X A	TAVAKOVIC, Ibro et al., ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 1,2-DIPHENYL-3-(4-HYDROXYCOUMARINYL)- $\Delta$ 2-PYRAZOLINE, Glasnik Hemijskog Drustva Beograd, 1982, Vol. 47, No. 7, pp. 339-346	1 2-7
X A	CHODANKAR, N. K. et al., Absorption-Emission Spectra Studies of 3-Hetarylcoumarins, Dyes and Pigments, 1985, Vol. 6, pp. 331-340	1 2-7
X A	JP 3-72898 A (アイシン精機株式会社) 1991. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	1 2-7
X A	JP 2000-273055 A (出光興産株式会社) 2000. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3
X A	WO 01/72673 A1 (出光興産株式会社) 2001. 10. 04, 全文 & EP 1182183 A1 & US 2002/0048687 A1 & KR 2002026864 A & CN 1365347 A	1, 2, 4-7 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**